

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Membranas de PVA sulfonado como catalisadores da reacção de produção de acetato isoamílico

Por

Alexandra Gaspar da Silva

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica.

Orientador

Prof. Doutor Joaquim Vital (FCT/UNL)

Co-Orientador:

Doutora Maria Helena Casimiro (FCT/UNL)

**Lisboa
2011**

*Dedico esta tese ao meu avô Braz, pois sei o quão feliz
e orgulhoso ficaria por me ver alcançar esta meta.*

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Joaquim Vital e à Professora Doutora Ana Ramos por terem proporcionado a realização da minha tese.

Em especial ao Professor Doutor Joaquim Vital, a minha gratidão pela transmissão dos seus conhecimentos.

À Doutora Helena dirijo um agradecimento sincero pela sua disponibilidade na supervisão e ajuda na componente prática deste trabalho.

À D. Maria da Palma e à Mafalda o meu muito obrigado pela amável colaboração.

Aos meus colegas Ricardo e Mário agradeço a colaboração, partilha e companheirismo diário.

Aos meus pais devo os valores de vida e estou grata por todo o seu apoio, amor e compreensão.

À minha irmã agradeço todo o carinho e críticas construtivas dadas para a escrita desta tese.

Aos meus avós agradeço todos os conselhos, o encorajamento contínuo e o amor que sempre me deram.

Ao meu namorado agradeço a paciência, o incentivo e toda a ajuda dada na escrita desta tese.

Aos meus amigos, em especial à Ana Lúcia e ao Duarte, o meu muito obrigado pelo vosso contributo e apoio dado ao longo de todo o curso e em momentos críticos.

Resumo

O acetato isoamílico é um composto utilizado como aroma artificial na indústria alimentar. Resulta de uma reacção de esterificação geralmente promovida via catálise homogénea por ácido sulfúrico concentrado que precisa de ser posteriormente extraído da mistura reaccional, encarecendo o processo. Uma alternativa eficaz é recorrer a catálise heterogénea.

O presente trabalho incide no desenvolvimento de catalisadores sólidos ácidos, consistindo em membranas de Poli(álcool vinílico), funcionalizadas com grupos sulfónicos. Estes grupos são introduzidos na matriz polimérica sob a forma de ácido sulfoacético ou ácido metilsulfónico, cuja ancoragem ocorre por meio de uma reacção de esterificação ou de irradiação γ , respectivamente.

Estudámos o efeito da hidrofília na actividade das membranas, modificando aquele parâmetro por tratamento com os anidridos acético ou succínico. Observámos óptimos de actividade quer quando aumentámos, quer quando diminuámos a hidrofília, embora as membranas mais hidrofóbicas apresentem actividade catalítica ligeiramente superior.

Os diferentes catalisadores foram caracterizados através da determinação da espessura, ângulos de contacto e grau de inchamento bem como por titulações ácido-base, pirólise a temperatura programada e espectroscopia de infravermelho.

Os resultados dos testes de estabilidade mostram que o ácido sulfoacético foi ancorado com êxito, embora a grande maioria dos catalisadores perca progressivamente a actividade, enquanto que as membranas sulfonadas com ácido metilsulfónico, apresentam logo no segundo ensaio uma perda de actividade drástica, indicando que a ancoragem de grupos sulfónicos por irradiação γ está longe de ser conseguida.

Abstract

The isoamyl acetate is a compound used as artificial flavour in the food industry. It results from an esterification reaction usually promoted via homogeneous catalysis by sulphuric acid, which needs to be subsequently extracted from the reaction mixture increasing the costs of the process. An effective alternative is the use of heterogeneous catalysis.

In this work we have developed solid acid catalysts, consisting in membranes of poly(vinyl alcohol) functionalized with sulphonic groups. These groups are introduced into the polymer matrix in the form of sulfoacetic acid or methanesulfonic acid, whose anchoring occurs through an esterification reaction or gamma irradiation, respectively.

The effect of hydrophilicity on the activity of the membranes was studied through the modification of this parameter through treatments with acetic or succinic anhydrides. Optimal activity was observed when hydrophobicity is either increased or decreased. However the more hydrophobic membranes show slightly higher values of catalytic activity.

The catalysts were characterized by thickness measurements, contact angle and degree of swelling as well as by acid-base titration, temperature-programmed pyrolysis and infrared spectroscopy.

The results of stability tests show that sulfoacetic acid was successfully anchored although most of the catalysts gradually lose their activity. However, the membranes sulphonated with methylsulfonic acid show a drastic loss of activity on the second run, which is an indication that the anchoring of the sulfonic group by gamma irradiation is far from being achieved.

Abreviaturas e Fórmulas

| | |
|------------------|---|
| AA | Anidrido Acético |
| AI | Álcool Isoamílico |
| AS | Anidrido Succínico |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>) |
| GC | Cromatografia Gasosa |
| HCl | Ácido Clorídrico |
| HAc | Ácido Acético glacial |
| H ₂ O | Água destilada |
| MS | Ácido Metilsulfónico |
| NaOH | Hidróxido de Sódio |
| PV | Pervaporação |
| PVA | Poli(álcool vinílico) |
| SA | Ácido Sulfoacético |
| SO ₂ | Dióxido de enxofre |
| TOF | Frequência de <i>Turnover</i> (do inglês <i>Turnover frequency</i>) |
| TPP | Pirólise a Temperatura Programada (do inglês <i>Temperature Programmed Pyrolysis</i>) |

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Catálise heterogénea | 1 |
| 1.2. Catalisadores ácidos suportados em materiais poliméricos | 2 |
| 1.3. Reacções de esterificação | 3 |
| 1.4. Pervaporação com membranas catalíticas | 5 |
| 2. Parte experimental..... | 6 |
| 2.1. Reagentes utilizados | 6 |
| 2.2. Preparação dos catalisadores | 6 |
| 2.2.1. Membranas densas..... | 7 |
| 2.2.2. Nanofibras | 9 |
| 2.3. Codificação dos catalisadores | 10 |
| 2.4. Caracterização dos catalisadores..... | 12 |
| 2.4.1. Espessura dos catalisadores | 12 |
| 2.4.2. Ângulos de contacto | 13 |
| 2.4.3. Ensaio de inchamento | 13 |
| 2.4.4. Grau de Acetilação | 14 |
| 2.4.5. Titulações ácido-base | 14 |
| 2.4.6. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 15 |
| 2.4.7. Pirólise a temperatura programada (TPP) | 15 |
| 2.5. Testes Catalíticos | 15 |
| 3. Resultados e Discussão | 17 |
| 3.1. Afinidade para os diferentes solventes e hidrofilia..... | 18 |
| 3.2. Titulações ácido-base..... | 21 |
| 3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 21 |
| 3.4. Pirólise a temperatura programada (TPP)..... | 28 |
| 4. Testes catalíticos | 39 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 4.1. Actividade catalítica | 39 |
| 4.2. Testes de estabilidade | 44 |
| 5. Conclusões | 47 |
| 6. Bibliografia..... | 49 |
| 7. Anexos..... | 52 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Componentes básicos do processo de <i>Electrospinning</i> | 9 |
| Figura 2.2 – Representação esquemática dos códigos atribuídos aos catalisadores..... | 10 |
| Figura 2.3 – Montagem experimental onde se realizou a reacção de esterificação..... | 16 |
| Figura 3.1 – Mecanismo da reacção do PVA com anidrido acético..... | 18 |
| Figura 3.2 – Mecanismo da reacção do PVA com anidrido succínico..... | 19 |
| Figura 3.3 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série A | 22 |
| Figura 3.4 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série C..... | 23 |
| Figura 3.5 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série D | 23 |
| Figura 3.6 – Espectros de FTIR de (a) catalisadores da série C e (b) catalisadores da série D | 25 |
| Figura 3.7 – Espectros de FTIR dos catalisadores SA20AA10 e SA20AA20 e seus precursores antes de tratados com anidrido acético..... | 26 |
| Figura 3.8 – Espectros de FTIR de alguns catalisadores da série B antes e depois de terem sido utilizados em ensaios catalíticos | 27 |
| Figura 3.9 – Espectros de FTIR de alguns catalisadores da série E antes e depois de terem sido utilizados em ensaios catalíticos..... | 27 |
| Figura 3.10 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução da membrana SA20AA10 | 30 |
| Figura 3.11 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução da membrana MS20NTI10..... | 30 |
| Figura 3.12 – Quantidade de grupos geradores de SO ₂ nos catalisadores da série A, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs | 31 |
| Figura 3.13 – Perfis de TPP de SO ₂ dos catalisadores da série C | 32 |
| Figura 3.14 – Quantidade de grupos geradores de SO ₂ nos catalisadores da série C, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.15 – Perfis de TPP de SO ₂ da membrana precursora da SA20AA10 e da membrana SA20AA10 | 34 |
| Figura 3.16 – Quantidade de grupos geradores de SO ₂ nos catalisadores da série D, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs | 35 |
| Figura 3.17 – Quantidade de grupos geradores de SO ₂ nos catalisadores da série B, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs | 37 |
| Figura 3.18 – Quantidade de grupos geradores de SO ₂ nos catalisadores da série E, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs | 38 |
| Figura 4.1 – Actividade catalítica (a) e <i>Turnover frequency</i> (b) do catalisador SA20NT3 constituinte da série A | 39 |
| Figura 4.2 – Actividades catalíticas (a) e <i>Turnover frequency</i> (b) dos catalisadores da série C | 40 |
| Figura 4.3 – Actividades catalíticas (a) e <i>Turnover frequency</i> (b) dos catalisadores da série D | 41 |
| Figura 4.4 – Actividades catalíticas dos catalisadores da série B com (a) variação da percentagem de ácido e (b) variação da dose total de irradiação | 43 |
| Figura 4.5 – Actividades catalíticas de (a) dois catalisadores da série E e (b) um catalisador da série B em comparação com um da série E | 43 |
| Figura 4.6 – Mecanismo da reacção de transesterificação do álcool isoamílico com o éster .. | 44 |
| Figura 4.7 – Actividades catalíticas do catalisador SA20AA40 e das suas reutilizações | 45 |
| Figura 4.8 – Actividades catalíticas do catalisador SA20AS20 e das suas reutilizações | 45 |
| Figura 4.9 – Actividades catalíticas dos catalisadores MS20NTI10 e MS20NTI40 e suas reutilizações | 46 |
| Figura 4.10 – Actividades catalíticas dos catalisadores MS15AA40I10 e MS20AA40I10 e suas reutilizações | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 7.1 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20NT2..... | 52 |
| Figura 7.2 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20NT3..... | 52 |
| Figura 7.3 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS9NTI10..... | 53 |
| Figura 7.4 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20NTI10..... | 53 |
| Figura 7.5 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20NTI40..... | 54 |
| Figura 7.6 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA10 | 54 |
| Figura 7.7 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA20 | 55 |
| Figura 7.8 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA30 | 55 |
| Figura 7.9 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA40 | 56 |
| Figura 7.10 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA50 | 56 |
| Figura 7.11 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA60 | 57 |
| Figura 7.12 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS10..... | 57 |
| Figura 7.13 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS20..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.14 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS25..... | 58 |
| Figura 7.15 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS30..... | 59 |
| Figura 7.16 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS40..... | 59 |
| Figura 7.17 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS15AA40I10 | 60 |
| Figura 7.18 – Perfil de TPP de SO ₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20AA40I10 | 60 |
| Figura 7.19 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador SA20AA40..... | 61 |
| Figura 7.20 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador SA20AS20..... | 61 |
| Figura 7.21 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador MS20NTI10..... | 62 |
| Figura 7.22 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS20NTI40 | 62 |
| Figura 7.23 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS15AA40I10..... | 63 |
| Figura 7.24 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS20AA40I10..... | 63 |
| Figura 7.25 – Mecanismo da reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico | 63 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Reagentes e suas principais características..... | 6 |
| Tabela 3.1 – Espessura média (mm), grau de inchamento (%) e ângulos de contacto antes (AT) e após o tratamento (DT) com anidrido acético ou anidrido succínico dos catalisadores | 17 |
| Tabela 3.2 – Número de grupos ácidos nos catalisadores SA20NT2 e SA20NT3 determinado por titulações ácido-base | 21 |
| Tabela 4.1 – Conversões de equilíbrio em acetato isoamílico obtidas nos ensaios catalíticos realizados..... | 42 |

1. Introdução

Na indústria química a maioria dos produtos é obtida por meio de reacções catalisadas. O uso de catalisadores permite aumentar a velocidade das transformações químicas bem como orientar o processo no sentido da formação do produto pretendido, tornando-o mais eficiente em termos de custos energéticos e de matérias-primas e também em termos ambientais, com menor produção de resíduos.

A catálise é, assim, uma tecnologia essencial no combate à poluição e no desenvolvimento de processos químicos mais limpos. Esta subdivide-se em três disciplinas: *homogénea*, quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase; *heterogénea*, quando os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes e *enzimática*, promovida por enzimas, e que apresenta um carácter intermédio entre as duas anteriores [1]. O presente trabalho focar-se-á na catálise heterogénea, em particular com catalisadores sólidos ácidos.

1.1. Catálise heterogénea

A rápida expansão dos catalisadores heterogéneos, iniciada durante a 2ª Guerra Mundial, tem continuado em estreita correlação com o crescimento industrial. Importantes avanços na investigação e tecnologia industrial têm contribuído, de forma paralela e complementar, para a melhoria e diversificação de catalisadores tornando-os cada vez mais complexos [2].

Apesar de exibirem algumas desvantagens como uma fraca caracterização a nível molecular e alta complexidade no que diz respeito aos métodos de preparação, dificultando a sua reprodutibilidade, os catalisadores heterogéneos apresentam importantes vantagens face aos homogéneos: fácil separação e recuperação do meio reaccional; potencial de reutilização; boa estabilidade e simples manuseamento; prevenção de problemas de corrosão; menores custos associados, já que os custos de manutenção diminuem [3].

As principais propriedades dos catalisadores (actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação, segundo a qual é possível classificar os catalisadores em dois grupos distintos:

- Catalisadores mássicos – toda a sua massa é constituída por substâncias activas;
- Catalisadores impregnados – a fase activa é introduzida no suporte através de um processo que está intimamente relacionado com a sua superfície [1].

1.2. Catalisadores ácidos suportados em materiais poliméricos

Há cerca de três décadas surgiram na literatura as primeiras descrições experimentais onde as membranas eram utilizadas em engenharia reaccional. Alan Michaels atraiu as atenções de engenheiros de processo em todo o mundo, para o facto das membranas semipermeáveis constituírem uma técnica prática e económica de separação de moléculas em processos contínuos. Ele previu que a tecnologia de membranas tornar-se-ia uma ferramenta importante para a indústria química de processos [4].

Existe no mercado uma grande variedade de polímeros com elevado potencial para serem utilizados como membranas [5]. A grande maioria delas pode ser fabricada sob diferentes formas (esferas ocas, folhas planas, etc.) uma vez que os polímeros apresentam elasticidade, resistência ao *stress* e coeficientes de difusão e sorção satisfatórios. Contudo, a esmagadora maioria dos polímeros quando comparados com compostos inorgânicos ou metálicos homólogos, apresentam-se menos resistentes a temperaturas elevadas e solventes corrosivos [4], suportando apenas condições operacionais moderadas [3]. Assim, os polímeros podem ser produzidos com catalisadores incorporados como complexos metálicos, zeólitos, carvões activados e ácidos líquidos ou sólidos, de forma a adequarem-se às necessidades.

Uma das propriedades mais importantes de uma membrana polimérica é a possibilidade de controlo da sua afinidade para os reagentes, limitando ou incrementando a sorção e acessibilidade destes aos centros activos, pelo que a uma elevada sorção equivale um forte inchamento do polímero. Por outro lado, a difusão dos componentes através do polímero é também relevante e parcialmente influenciada pela sorção, traduzindo a facilidade com que as moléculas atravessam a matriz polimérica e chegam aos centros activos. Outro factor importante é o grau de reticulação do polímero, determinado essencialmente pela sua composição. No entanto a presença de catalisador sólido pode gerar uma reticulação física ou química adicional [6].

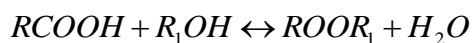
Em qualquer aplicação, a permeabilidade das membranas poliméricas apresenta-se como um parâmetro a maximizar, sendo também necessário considerar a resistência e eficiência destes suportes. O desempenho das membranas densas pode ser aperfeiçoado pela redução da sua espessura e desenvolvimento de novos materiais [5].

A escolha do polímero mais adequado para suporte das membranas catalíticas assume-se como um factor crucial, determinando o método de preparação bem como a estrutura final das mesmas. Além disso, quando se incorpora um catalisador heterogéneo, o ambiente polimérico pode ser decisivo na sorção selectiva de reagentes e produtos, com um efeito benéfico no desempenho do catalisador [4].

Neste trabalho utilizar-se-ão catalisadores impregnados com ácidos sulfoacético e metilsulfónico como agentes catalíticos e membranas poliméricas de PVA como suporte. A escolha do poli(álcool vinílico) (PVA) deve-se não só ao facto de ter um baixo custo associado, mas também por apresentar uma boa estabilidade química, térmica e mecânica [7]. O PVA tem sido estudado intensivamente enquanto membrana sulfonada com ácido sulfosuccínico, quer na hidrólise da sacarose [8], quer na reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico [9] e ainda em reacções de transterificação do óleo de soja com metanol onde foi sulfonado também com ácido 5-sulfosalicílico [10]. Isto, porque o PVA, para além de ter uma grande capacidade de formar filmes e ser muito hidrofílico [11], possui um elevado número de grupos hidroxilo, os quais se prestam facilmente a diferentes técnicas de ancoragem de catalisadores homogéneos. A optimização das propriedades de sorção e transporte destas membranas pode ser feita através da introdução de agentes de reticulação ou tratamento com outras substâncias como o anidrido acético [12], também utilizado neste trabalho.

1.3. Reacções de esterificação

A esterificação é uma reacção de grande importância industrial, na qual um ácido orgânico e um álcool reagem, geralmente na presença de um catalisador ácido, dando origem a um éster e água.



Onde RCOOH é o ácido carboxílico, R₁OH é um álcool e ROOR₁ é o éster.

Normalmente este tipo de reacção é levada a cabo em reactor *Batch*, mediante catálise homogénea, recorrendo a ácidos fortes como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico ou o ácido ortofosfórico. No entanto, estes ácidos minerais são muito corrosivos e têm de ser neutralizados depois da reacção, o que encarece o processo de produção do éster. Uma alternativa eficaz é o uso de catalisadores sólidos ácidos, os quais podem ser recuperados e reutilizados permitindo ainda a operação em reactores contínuos [13].

Neste trabalho estudar-se-á a reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico (esquematizada na Figura 7.25 em anexo) que é empregue tanto na recuperação do ácido acético, produzido como subproduto em processos químicos da indústria petroquímica e de química fina, como na produção do próprio acetato isoamílico. Este éster é utilizado na manufactura de sedas artificiais, couro, filmes fotográficos, polimentos perfumados para sapatos, tintas metálicas, acabamentos têxteis, vernizes à prova de água e ainda como aroma artificial, aditivo em cigarros e solvente para taninos, nitrocelulose, lacas, cânfora, etc. [14].

Embora a esterificação seja uma reacção relativamente rápida, as conversões atingidas são limitadas pela sua reversibilidade. Assim, torna-se necessário o uso em excesso de um dos reagentes ou a remoção de um dos produtos de forma a deslocar o equilíbrio termodinâmico no sentido da formação do éster [15]. Além disso, a possível formação de azeótropos entre reagentes e produtos dificulta a operação económica dos processos de esterificação e o subsequente processo de purificação [14].

Um método a considerar para a realização destas reacções é a destilação. Industrialmente utilizada na recuperação de ésteres, esta é contudo, uma operação unitária energeticamente intensiva [15]. Relativamente à selectividade, a destilação considera-se moderadamente selectiva pois, é dificultada pelo afastamento ou proximidade dos pontos de ebulição dos compostos a separar como acontece no estudo da separação da mistura de ácido acético com água [16]. Outra desvantagem desta técnica é a necessidade da reacção química se dar à temperatura da destilação, podendo ou não apresentar valores de conversão significativos nessa gama [14].

A pervaporação surge como uma alternativa à destilação, podendo também ser combinada com esta de forma a obter uma conversão em acetato isoamílico perto dos 100% [14].

1.4. Pervaporação com membranas catalíticas

Nos anos 70 foram utilizados pela primeira vez os reactores de membrana contendo uma membrana para separação selectiva e purificação de produtos [17]. É neste tipo de reactor que se processa a pervaporação, baseada na evaporação parcial de um componente da mistura reaccional através de uma membrana densa, sendo o permeado removido por uma corrente gasosa e condensado num compartimento à parte, por aplicação de temperaturas mais baixas [15].

No caso de se utilizar uma membrana catalítica (isto é, uma membrana que promove ou inibe a reacção), através da qual um produto é selectivamente permeado para fora da zona de reacção, atingindo-se valores de conversão muito superiores aos obtidos num reactor convencional [18].

Assim, a pervaporação com membrana catalíticas tem-se revelado de grande utilidade em campos como a química, a bioquímica, as ciências ambientais e a petroquímica, ganhando, nos últimos anos, destaque na indústria por ser um tecnologia de separação de misturas líquidas inovadora, energeticamente eficiente e amiga do ambiente [17].

Quando comparados com a destilação, os reactores de pervaporação constituem uma alternativa promissora, já que a eficiência de separação não é limitada pela volatilidade relativa e o consumo energético é muito inferior. De referir ainda que a PV por ser operada à temperatura óptima de reacção [5].

Como já foi referido, a pervaporação é frequentemente aplicada em combinação com outras tecnologias, sendo a PV-destilação e a PV-reacção muito utilizadas a nível industrial. Em reacções de esterificação, por exemplo, o produto indesejado (água) pode ser removido por uma tecnologia de separação baseada em PV com membranas [5]. Estudos anteriores revelam que as esterificações com pervaporação apresentam conversões mais elevadas e teores de água mais baixos que as reacções sem PV. No que diz respeito aos fluxos de permeabilidade global e parcial e ao coeficiente de permeabilidade selectiva, verifica-se uma alteração durante o processo de esterificação com PV, sendo o fluxo de permeabilidade parcial do álcool tão reduzido que pode ser desprezado [18].

2. Parte experimental

Nesta secção apresenta-se os reagentes utilizados, descreve-se os procedimentos de preparação e caracterização das membranas catalíticas e explicita-se as reacções de esterificação em que cada uma interveio.

2.1. Reagentes utilizados

A tabela seguinte apresenta o resumo dos reagentes utilizados neste trabalho bem como as suas principais características.

Tabela 2.1 – Reagentes e suas principais características

| Reagentes | | Formula molecular | Peso molecular | Fabricante |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------|----------------------------------|
| Preparação de membranas | Poli(álcool vínlico) 98% hidrolisado | $(C_2H_4O)_x$ | 95.000 | Acros Organics CAS: 9002-89-5 |
| | Ácido Sulfoacético | $C_2H_4O_5S$ | 140,12 | Sigma-Aldrich CAS: 123-43-3 |
| | Ácido Metilsulfónico | CH_3O_3S | 96,11 | Fluka Analytical CAS: 75-75-2 |
| | Anidrido Acético | $C_4H_6O_3$ | 102,08 | Riedel-de Haën CAS: 108-24-7 |
| | Anidrido Succínico | $C_4H_4O_3$ | 100,06 | May & Baker LTD CAS: 108-30-5 |
| Ensaio catalíticos | Álcool Isoamílico (3-metilbutanol) | $C_5H_{12}O$ | 88,15 | Sigma-Aldrich CAS: 123-51-3 |
| | Ácido Acético glacial | $C_2H_4O_2$ | 60,04 | Fluka Analytical CAS: 64-19-7 |
| | n – Nonano | C_9H_{20} | 128,26 | Sigma-Aldrich CAS: 111-84-2 |

2.2. Preparação dos catalisadores

A preparação das membranas de PVA envolveu a modificação do polímero através de duas técnicas, tendo-se obtido:

1. Membranas densas, por evaporação de solvente;
2. Nanofibras, por electrofiação.

Em ambos os casos procedeu-se à preparação de uma solução aquosa de PVA a 8% (p/v). Para facilitar a dissolução do PVA na água, previamente submetida a um banho de ultra-sons durante 30 min, deixou-se a solução com agitação num banho a 80 °C, por um período de 12 horas.

2.2.1. Membranas densas

As membranas densas foram sulfonadas através de dois métodos distintos de ancoragem: via reacção de esterificação e via irradiação gama.

Uma vez que se pretendia utilizar estes catalisadores em reactor *Batch*, procedeu-se sempre ao corte das membranas (depois de prontas) em porções circulares com 0,5 cm de diâmetro. Estas porções foram ainda empregues, sempre que possível, na caracterização dos referidos catalisadores.

Ancoragem por reacção de esterificação

Neste tipo de ancoragem, os grupos sulfónicos foram introduzidos na matriz polimérica, por reacção dos grupos carbonilo (COOH) do ácido sulfoacético com os grupos OH do PVA, criando os centros ácidos. Para isso, à solução de PVA anteriormente descrita adicionou-se 20% do referido ácido (massa de SA em relação à massa de PVA em solução), cuja dissolução foi promovida por agitação magnética, à temperatura ambiente, durante 5 a 10 minutos. Após este período, transferiu-se a mistura para uma placa de teflon e colocou-se a secar na estufa a 60 °C, durante 12 horas.

Ancoragem por irradiação gama

Na ancoragem por irradiação gama, os grupos sulfónicos foram introduzidos por reacção com 20% de ácido metilsulfónico (massa de ácido em relação à massa de PVA). Deste modo preparou-se uma solução aquosa com 270 µl de MS na qual se imergiu a membrana já seca, durante cerca de 12 horas. Em seguida, colocou-se a tina com a referida solução e a membrana em aquecimento até 30 °C, de forma a evaporar o solvente e garantir que todo o ácido era absorvido pela membrana.

Outra técnica de evaporação do solvente, que se comprovou ser mais eficaz, consistiu na colocação da montagem numa estufa a 60 °C durante o tempo suficiente para obtermos um catalisador relativamente seco e quebradiço. Os catalisadores foram depois transferidos para uma estufa de vácuo (onde se removeu toda a água que pudessem ainda conter) e embalados em atmosfera de árgon. Este último procedimento teve como objectivo evitar a formação de radicais peróxidos, que pudessem competir com os centros de ancoragem aquando da irradiação gama.

A irradiação das membranas decorreu na Unidade de Tecnologias de Radiação (UTR), uma instalação semi-industrial de irradiação contínua, localizada no Campus de Sacavém do Instituto Tecnológico e Nuclear. Esta instalação dispõe de uma fonte radioactiva de Cobalto 60, que em Novembro de 2003 possuía uma actividade de $10,91 \times 10^{15}$ Bq (294,92 kCi).

As membranas foram submetidas a dois débitos de dose (0,5 e 2,0 kGy.h⁻¹) durante diferentes períodos de tempo. O controlo da dose de radiação gama absorvida foi efectuado recorrendo a um dosímetro em poli(metacrilato de metilo), do tipo *Gammachrome YR*. A leitura da absorção óptica dos dosímetros foi realizada a 640 nm através de um espectrofotómetro UV-visível da marca SHIMADZU, modelo UV-260; $\lambda \in [190, 900 \text{ nm}]$; resolução 0,1 nm. A espessura dos dosímetros foi medida utilizando um micrómetro MITUTOYO, modelo 2046L com uma precisão 0,01 mm [19].

Tratamento com anidridos

O tratamento das membranas densas com diferentes concentrações de anidrido acético ou anidrido succínico, foi realizado com o intuito de manipular a hidrofília dos catalisadores e, desta forma, estudar a influência deste factor na acessibilidade dos reagentes aos centros activos e consequentemente na velocidade da reacção.

As membranas sulfonadas por esterificação foram sujeitas a tratamento com ambos os anidridos após terem sido cortadas em porções circulares. No entanto, as membranas sulfonadas por irradiação gama foram tratadas com os anidridos ainda inteiras, de duas formas: sem o ácido metilsulfónico e antes da irradiação, ou já com o referido ácido e irradiadas. Procedeu-se ao tratamento imergindo durante 12h e à temperatura ambiente, a membrana inteira ou pequenas porções desta, numa solução de 50 mL de acetona destilada e x% de anidrido relativamente ao número de moles de grupos OH existentes na massa de catalisador a tratar. As concentrações utilizadas de anidrido acético e anidrido succínico variaram entre 10 a 60% e 10 a 40%, respectivamente.

2.2.2. Nanofibras

Tal como anteriormente mencionado, para a obtenção de nanofibras começou-se por preparar soluções aquosas de PVA a 8% (p/p), às quais se adicionou diferentes quantidades de SA. Estas soluções foram submetidas a electrofiação (*Electrospinning*) através de um artefacto constituído por uma seringa equipada com uma agulha que está instalada numa bomba de fluxo, uma fonte de alta tensão e um colector giratório, de acordo com o esquema apresentado na figura seguinte:

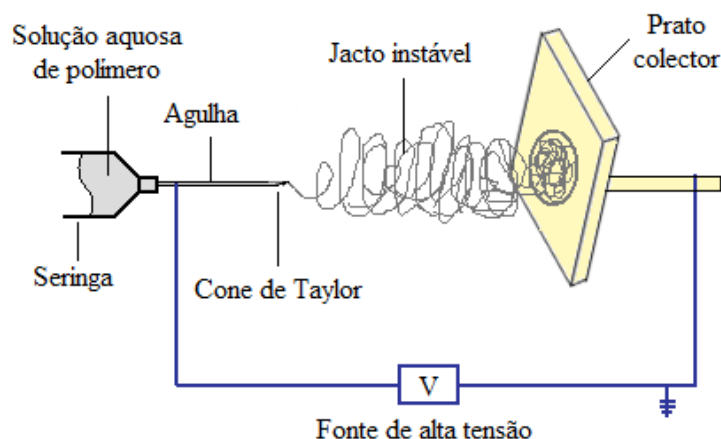


Figura 2.1 – Componentes básicos do processo de *Electrospinning*

O *Electrospinning* consiste na produção de filamentos poliméricos por recurso a uma força electrostática. As nanofibras resultam de um jacto, electricamente carregado, de solução polimérica colocada numa seringa. Após fornecimento de uma tensão eléctrica, a gota de líquido que sai da extremidade da agulha começa a alongar-se, formando o cone de Taylor, do qual emerge um jacto que é dirigido a um colector. A fibra vai-se depositando neste colector giratório, originando uma espécie de rede. [20] O processo depende de parâmetros relativos à solução polimérica (tipo de solvente escolhido, viscosidade e tensão superficial) e de parâmetros relacionados com o próprio processo que é necessário otimizar, entre os quais: a tensão aplicada, que deve ser suficiente para vencer a viscosidade e a tensão superficial da solução e formar o jacto; a distância entre a seringa e o alvo, que deverá permitir a evaporação do solvente dando origem a fibras praticamente secas; o fluxo de alimentação da solução; o tempo de fiação e a temperatura ambiente e humidade do ar [21, 22].

Desta forma, testaram-se diferentes condições de operação fazendo variar os factores acima descritos.

2.3. Codificação dos catalisadores

De forma a simplificar a identificação dos catalisados densos preparados, foram atribuídos códigos às membranas obtidas. Deste modo, de acordo com o ácido utilizado na sua sulfonação, ácido sulfoacético ou ácido metilsulfónico, as membranas apresentam respectivamente a designação SA ou MS. Todas as membranas foram posteriormente divididas em duas fracções, uma das quais não foi tratada apresentando por isso a designação NT, enquanto a outra foi sujeita a tratamento com anidrido acético ou com anidrido succínico, identificado pela designação AA ou AS. As membranas sulfonadas por irradiação gama apresentam ainda a designação I.

A figura seguinte mostra de forma esquemática o resumo desta codificação, onde xx corresponde à percentagem nominal de ácido sulfoacético ou de ácido metilsulfónico, n corresponde ao número da membrana não tratada, yy corresponde à percentagem nominal de anidrido acético ou de anidrido succínico e zz corresponde à dose total de radiação absorvida pela membrana quando irradiada.

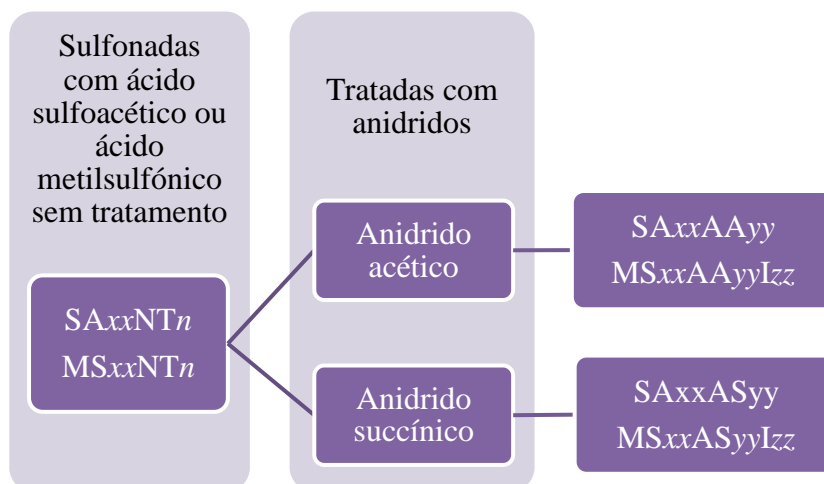


Figura 2.2 – Representação esquemática dos códigos atribuídos aos catalisadores

No caso das nanofibras obteve-se apenas uma membrana com espessura considerável, a qual se designou por SA20NF1, ou seja, $SA_{xx}NF_n$ onde xx é a percentagem nominal de ácido sulfoacético (SA) utilizada e n corresponde ao número da nanofibra (NF).

De seguida apresentam-se as composições de cada catalisador, bem como os tratamentos a que foram sujeitos. As membranas sulfonadas com ácido sulfoacético foram associadas nas séries A, C e D conforme tenham sido sujeitas a tratamento com AA, AS ou não tratadas, respectivamente. As membranas sulfonadas com ácido metilsulfónico foram agrupadas nas séries B, E consoante tenham sido tratadas com AA ou não tratadas, respectivamente.

Tabela 2.2 – Membranas densas preparadas com 20% de Ácido Sulfoacético e respectivos tratamentos

| Tipo de Catalisador | Código do Catalisador | Tratamento | |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | Anidrido Acético (AA) | Anidrido Succínico (AS) |
| Denso com 20% de ácido sulfoacético | A | SA20NT1 | – |
| | | SA20NT2 | – |
| | | SA20NT3 | – |
| | C | SA20AA10 | 10% |
| | | SA20AA20 | 20% |
| | | SA20AA30 | 30% |
| | | SA20AA40 | 40% |
| | | SA20AA50 | 50% |
| | | SA20AA60 | 60% |
| | D | SA20AS10 | – |
| | | SA20AS20-2 | – |
| | | SA20AS20-3 | – |
| | | SA20AS25 | – |
| | | SA20AS30 | – |
| | | SA20AS40 | – |

Tabela 2.3 – Membranas densas preparadas com 20% de Ácido Metilsulfónico e respectivos tratamentos

| Tipo de Catalisador | Código do Catalisador | Tratamento | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | | Anidridos | Débito de dose (kGy.h ⁻¹) | Tempo de Irradiação (h) | Total de Irradiação (kGy) |
| Denso com ácido metilsulfónico | B | MS8NTI4 | – | 0,5 | 8 |
| | | MS9NTI6 | – | 0,5 | 12 |
| | | MS10NTI6 | – | 0,5 | 12 |
| | | MS9NTI10 | – | 0,5 | 20 |
| | | MS20NTI10 | – | 0,5 | 20 |
| | | MS20NTI40 | – | 2,0 | 20 |
| | E | MS8AA40I4 | 40% AA | 0,5 | 8 |
| | | MS15AA40I10 | 40% AA | 0,5 | 20 |
| | | MS20AA40I10 | 40% AA | 0,5 | 20 |

De referir que os catalisadores MS8AA40I4 e MS15AA40I10 foram sujeitos ao tratamento com 40% de anidrido acético após a sua irradiação, o que pode eventualmente promover a lixiviação do ácido metilsulfónico. No entanto, o catalisador MS20AA40I10 sofreu tratamento com 40% de AA antes de ser tratado com 20% de ácido metilsulfónico e de ser sujeito a irradiação durante 20 horas, com um débito de dose de 0,5 kGy.h⁻¹.

Tabela 2.4 – Condições operatórias utilizadas na preparação da nanofibra com 20% de ácido sulfoacético

| Tipo de catalisador | Código do catalisador | Fluxo de alimentação (mL.h ⁻¹) | Tempo de fiação (h) | Distância da seringa ao alvo (cm) |
|---------------------|-----------------------|--|---------------------|-----------------------------------|
| Nanofibra | SA20NF1 | 0,25 | 6 | 13 |

2.4. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram sujeitos a uma caracterização físico-química através da determinação das espessuras, da medição dos ângulos de contacto e capacidade de inchamento e da avaliação do seu grau de acetilação, bem como por recurso a técnicas como as titulações ácido-base, a espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a pirólise a temperatura programada (TPP).

2.4.1. Espessura dos catalisadores

A espessura dos catalisadores foi determinada recorrendo a um micrómetro com uma precisão de 0,004 mm. Para cada membrana realizaram-se seis medições em diferentes locais da superfície, determinando-se posteriormente o valor médio da sua espessura. Dispondo dos valores médios da espessura das membranas densas e da nanofibra, foram calculadas as respectivas densidades o que permitiu determinar a porosidade da nanofibra, por meio da seguinte expressão:

$$Porosidade \text{ } (\%) = 1 - \frac{\text{densidade da matriz nanofibrosa}}{\text{densidade da matriz densa}} \times 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

2.4.2. Ângulos de contacto

O ângulo de contacto é o ângulo formado pelo encontro da interface líquido/vapor de uma gota de água com a superfície de um sólido, permitindo determinar a hidrofilia/hidrofobia deste último. No presente trabalho, esta técnica foi executada recorrendo a um goniómetro e ao *software* a ele associado – CAM100 série 110057.

Assim, começou-se por colocar a membrana catalítica sobre um disco plano de teflon e de seguida, utilizando uma seringa de bico serrado, depositou-se uma gota de água destilada sobre esta. Uma câmara captura imagens sucessivas da gota depositada e o *software* determina o perfil da mesma, medindo o ângulo de contacto, α , formado pela intersecção do plano tangente à gota com o plano da superfície da membrana, em vários instantes.

2.4.3. Ensaio de inchamento

Num ensaio típico de inchamento, a amostra de catalisador foi previamente pesada de forma a conhecermos o seu peso seco, geralmente compreendido entre 2 e 12 mg, e de seguida imersa em solvente, num recipiente fechado à temperatura ambiente. Ao fim de 24, 48 e 72 horas, procedeu-se à prensagem do disco de catalisador com papel absorvente para retirar o excesso de solvente, bem como à sua pesagem. Sabendo-se o peso seco e o peso da membrana inchada determinou-se o acréscimo de massa da amostra, o que permitiu calcular o grau de inchamento de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde m_0 corresponde ao peso seco da amostra e m corresponde à massa da amostra após inchamento. De salientar que cada membrana foi imersa em três solventes: ácido acético, álcool isoamílico e água destilada e que, para maior fiabilidade dos resultados, foram processadas três réplicas.

2.4.4. Grau de Acetilação

A percentagem de grupos acetilo presentes nas membranas catalíticas, relativamente ao número total de grupos OH denomina-se grau de acetilação. Para determinar este parâmetro, utilizou-se 0,525 g de uma membrana submetida a tratamento com 40% de anidrido acético. Preparou-se uma solução com 0,414 g de NaOH a 0,1 M em metanol. A 20 mL desta solução adicionou-se a massa de catalisador acima referida e colocou-se à temperatura de 100 °C, com refluxo, durante 24 horas. Decorrido este período (tempo necessário para hidrolisar todo o acetato a ácido acético) retirou-se 10 mL da solução e titulou-se com HCl 0,1 M. Repetiu-se o processo substituindo a membrana por 0,614 g de *pellets* de PVA e adicionando aos 10 mL da solução recolhida do balão, 10 mL de água destilada antes de se proceder à titulação

2.4.5. Titulações ácido-base

As titulações ácido-base possibilitam a determinação do número de centros activos e consistem no tratamento de uma quantidade apreciável de catalisador (≈ 1 g de amostra) com uma solução básica. Uma porção da solução básica, na qual esteve imerso o catalisador, é titulada com uma solução ácida. O mesmo procedimento é executado para uma porção de solução básica (solução mãe) que não contactou com o catalisador. Por diferença entre o número de moles de NaOH determinados em cada uma das soluções, calcula-se o número de centros ácidos existentes na membrana.

Num ensaio típico utilizaram-se dois recipientes distintos designados por A e B. No recipiente A colocou-se 1 g de catalisador e adicionou-se 20 mL de uma solução 0,1 M de NaOH. No recipiente B colocou-se apenas 20 mL da mesma solução básica (solução mãe). Selaram-se adequadamente os recipientes e deixou-se o B em repouso, enquanto o A foi colocado num agitador orbital de forma a promover a neutralização dos centros ácidos do catalisador. Após 24 horas procedeu-se à titulação de 10 mL de cada uma das soluções com HCl 0,1 M.

2.4.6. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho tem a potencialidade de indicar a existência de grupos funcionais no polímero, já que cada ligação covalente apresenta uma frequência de vibração específica [11]. Deste modo, todas as amostras obtidas foram analisadas por esta técnica. Para o efeito utilizou-se um μ -FTIR/ATR da Nicolet Nexus Continuum, e cada espectro representa a acumulação de 128 varrimentos com uma resolução de 8 cm^{-1} .

2.4.7. Pirólise a temperatura programada (TPP)

A Pirólise a Temperatura Programada (TPP) é uma técnica que permite, à semelhança das titulações ácido-base, a quantificação e caracterização de centros activos e consiste na introdução de aproximadamente 30 mg de catalisador num tubo de quartzo, em forma de U. Este é montado no forno do equipamento de TPD/TPR que neste caso específico, é um *Micromeritics* TPD/TPR 2900, ao qual está acoplado um espectrómetro de massa *Fision Instruments* GC8000 Series. A temperatura no tubo é inicialmente de 100°C , ocorrendo um incremento de temperatura de 5°C por minuto, até aos 1000°C , o qual promove a degradação dos grupos sulfónicos. O SO_2 resultante daquela degradação é arrastado para o espectrómetro de massa por um fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Hélio, sendo seguida a evolução dos iões m/z 64.

Dada a toxicidade do SO_2 utilizou-se CO_2 como amostra de calibração.

2.5. Testes Catalíticos

Após a caracterização das membranas sulfonadas procedeu-se à sua utilização como catalisador heterogéneo na reacção de esterificação do álcool isoamílico com ácido acético. A montagem experimental consistiu num reactor *Batch* encamisado, equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo (Figura 2.3). Os ensaios catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 80°C , sendo o sistema de aquecimento um banho termostaticado da marca *Julabo*, modelo *ES 07*, equipado com uma sonda Pt100 mergulhada na mistura reaccional.

Num ensaio típico, carregou-se o reactor com 42 mL de ácido acético glacial, no qual se deixou imerso cerca de 1 g de catalisador a inchar durante a noite. De seguida, adicionou-se 13 mL de padrão interno (n-Nonano) e deu-se início à reacção juntando 48 mL de álcool isoamílico.

Uma vez terminada a reacção, o catalisador foi recolhido por filtração, lavado com água destilada ou com metanol (conforme a membrana tenha ou não sido sujeita a irradiação) e deixado em agitação durante três dias neste mesmo solvente, tendo o cuidado de o renovar de 24 em 24 horas. A recuperação da membrana catalítica termina com secagem a 60 °C, durante 12 horas. Realizaram-se estudos de estabilidade de diversos catalisadores através da sua reutilização.

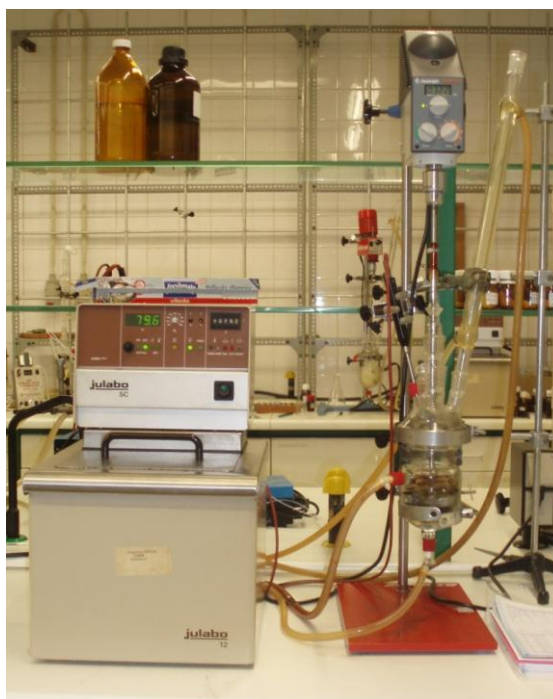


Figura 2.3 – Montagem experimental onde se realizou a reacção de esterificação

No decorrer de cada ensaio retirou-se periodicamente (de 30 em 30 min) amostras ($\approx 50 \mu\text{l}$) durante cerca de 8 horas, as quais foram diluídas em acetona na fracção de 1/100 e analisadas posteriormente por cromatografia gasosa. Para o efeito recorreu-se a um cromatógrafo KONIC HRGC 3000C, equipado com uma coluna RESTEK RTX-1MS de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme, e de um detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se ainda o seguinte programa de temperatura de forno: Isotérmico a 60 °C durante 5 minutos; rampa de 10 °C/min até 200°C. A temperatura do injector foi de 200 °C e a do detector de 350 °C.

3. Resultados e Discussão

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos através das várias técnicas de caracterização utilizadas, e tecem-se algumas considerações de ordem estrutural e catalítica.

A tabela seguinte apresenta um breve resumo de alguns dos resultados obtidos, a qual é seguida por uma explicação mais detalhada nas sub-secções seguintes.

Tabela 3.1 – Espessura média (mm), grau de inchamento (%) e ângulos de contacto antes (AT) e após o tratamento (DT) com anidrido acético ou anidrido succínico dos catalisadores

| Série | Catalisador | Espessura média (mm) | Inchamento (%) | | | Ângulos de contacto (α) | |
|---|-------------|----------------------|----------------|-------|---------------------|----------------------------------|----|
| | | | Q(HAc) | Q(AI) | Q(H ₂ O) | AT | DT |
| NT – Catalisadores não sujeitos a tratamento | A | SA20NT1 | 0,198 | – | – | – | – |
| | | SA20NT2 | 0,132 | 18 | 51 | 300 | 72 |
| | | SA20NT3 | 0,137 | 20 | 43 | 337 | 68 |
| | B | MS8NTI4 | 0,055 | 533 | 200 | 500 | 75 |
| | | MS9NTI6 | 0,050 | – | – | – | 72 |
| | | MS10NTI6 | 0,052 | 225 | 150 | 350 | 66 |
| | | MS9NTI10 | 0,059 | 175 | 120 | 350 | 72 |
| | | MS20NTI10 | 0,107 | 308 | 192 | 426 | 54 |
| | | MS20NTI40 | 0,101 | 700 | 233 | 500 | 39 |
| T – Catalisadores sujeitos a tratamento com anidridos acético e succínico | C | SA20AA10 | 0,260 | 160 | 100 | 625 | 76 |
| | | SA20AA20 | 0,241 | 7 | 10 | 348 | 89 |
| | | SA20AA30 | 0,206 | 116 | 300 | 509 | 76 |
| | | SA20AA40 | 0,286 | 97 | 146 | 567 | 81 |
| | | SA20AA50 | 0,120 | 225 | 46 | 1083 | 76 |
| | | SA20AA60 | 0,113 | 185 | 125 | 2218 | 76 |
| | D | SA20AS10 | 0,273 | 114 | 118 | 5100 | 80 |
| | | SA20AS20-2 | 0,245 | 143 | 113 | 818 | 76 |
| | | SA20AS20-3 | 0,268 | 148 | 128 | 916 | 75 |
| | | SA20AS25 | 0,146 | 187 | 180 | 5400 | 74 |
| | | SA20AS30 | 0,306 | 457 | 100 | 5050 | 89 |
| | | SA20AS40 | 0,247 | 160 | 200 | 6950 | 88 |
| | E | MS8AA40I4 | 0,064 | 400 | 525 | 457 | – |
| | | MS15AA40I10 | 0,076 | 520 | 92 | 876 | – |
| | | MS20AA40I10 | 0,073 | 533 | 86 | 933 | – |

3.1. Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília

A afinidade das membranas para um solvente, ou seja, a interacção entre o polímero e o solvente empregue, foi estimada através do grau de inchamento. Já a hidrofília, determinada através da medição de ângulos de contacto, permite compreender os efeitos da sulfonação e do tratamento com anidridos nas membranas catalíticas.

Como já foi referido, com o tratamento com os anidridos acético ou succínico foi realizado com a finalidade de ajustar a hidrofília dos catalisadores [15]. O anidrido acético reage com os grupos OH do PVA tornando a matriz mais hidrofóbica. Desta reacção, esquematizada na Figura 3.1, resulta ainda uma molécula de ácido acético.

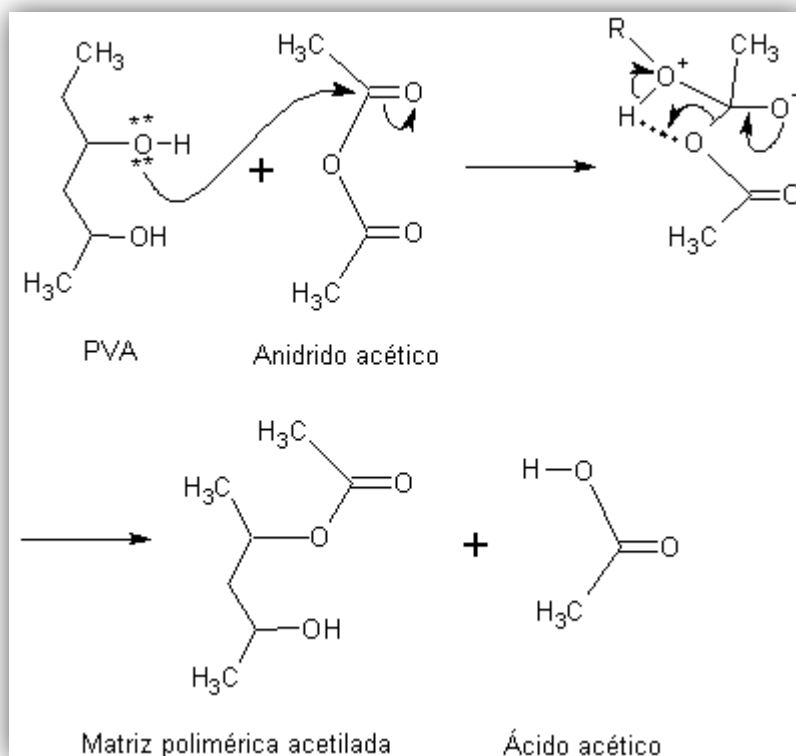


Figura 3.1 – Mecanismo da reacção do PVA com anidrido acético

O anidrido succínico liga-se à matriz polimérica através de uma reacção de esterificação entre o seu grupo carbonilo e os grupos OH do PVA. No entanto, como se verifica na Figura 3.2, o número de grupos OH mantêm-se e, por isso, a membrana torna-se mais hidrofílica. De referir que o grupo hidroxilo pertencente ao AS, poderá posteriormente ligar-se a grupos OH de outra cadeia polimérica, passando este a funcionar como uma espécie de agente reticulante.

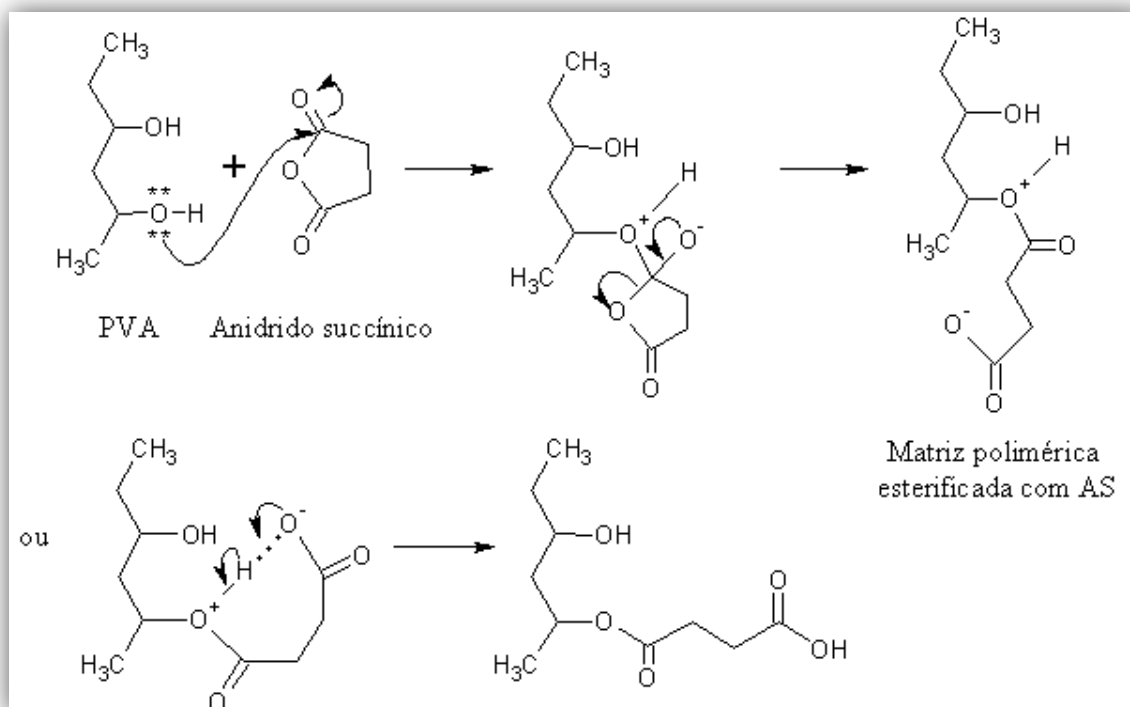


Figura 3.2 – Mecanismo da reacção do PVA com anidrido succínico

Na série A, constituída por membranas sulfonadas com ácido sulfoacético (SA) não sujeitas a tratamentos, observa-se, uma maior percentagem de inchamento em água do que em ácido acético ou álcool isoamílico, o que vai de encontro ao referido noutros estudos [7]. Os resultados sugerem ainda reprodutibilidade na preparação das membranas, já que tanto a amostra SA20NT2 como a SA20NT3 apresentam valores de ângulo de contacto muito próximos e espessuras semelhantes.

Na série B, constituída por membranas sulfonadas com ácido metilsulfónico (MS) não sujeitas a tratamentos, denota-se uma relação inversa entre o ângulo de contacto e a concentração de MS utilizado na sua preparação. Como seria de esperar, a introdução deste ácido aumenta a hidrofília das membranas, uma vez que possui grupos sulfónicos bastante hidrofílicos. Comparando agora os ângulos de contacto das membranas MS20NTI10 e MS20NTI40 pode dizer-se que a irradiação afecta significativamente a hidrofília dos catalisadores e aumenta drasticamente a sua dissolução em água. Este facto pode dever-se a um abaixamento acentuado do peso molecular causado pela quebra de cadeias de PVA.

Esta série, comparativamente com a série A, deveria apresentar valores de ângulos de contacto mais elevados, já que os catalisadores da segunda foram sulfonados com ácido sulfoacético constituído por um grupo sulfónico e um grupo carboxílico, ambos de carácter hidrofílico. No entanto, este efeito não se verifica.

Analisado os dados da série C observa-se que o tratamento com anidrido acético não está de acordo com o expectável, pois a acetilação deveria aumentar a hidrofobia dos catalisadores e não torná-los mais hidrofílicos. Este facto pode ser justificado pela permanência do ácido acético (resultante da reacção entre o AA e o polímero) nas membranas catalíticas já que estas não foram sujeitas a lavagem.

A Tabela 3.1 evidencia ainda que o valor do ângulo de contacto (α) da membrana SA20AA10 não varia com o tratamento, indicando que ou a acetilação não foi eficaz ou o ácido acético retido na matriz do polímero mascara todos os resultados. O catalisador SA20AA20 apresenta valores de inchamento pouco fiáveis, sugerindo a ocorrência de um erro na fase de secagem pois não se pode garantir que a estufa não foi aberta ou regulada para uma temperatura muito superior à desejada.

As membranas SA20AA30 e SA20AA50 apresentam, após tratamento com AA, ângulos de contacto diferentes, sendo a primeira expectavelmente mais hidrofílica. No entanto, verifica-se que a sua capacidade de absorção de água é menor, o que pode estar relacionado com o facto de apresentar quase o dobro da espessura da SA20AA50, o que dificulta a difusão do solvente. É precisamente a reduzida espessura das membranas tratadas com 50% e 60% de AA que pode justificar a elevada capacidade de absorção do ácido. Desta forma, torna-se evidente que as técnicas de caracterização por medição do ângulo de contacto da gota de água e por medição do inchamento em solventes, aplicadas nas condições presentes, não são muito fiáveis.

A série D exhibe, de forma geral, ângulos de contacto inferiores aos da série C, o que corresponde àquilo que seria de esperar com o aumento da hidrofília dos materiais. Exceptuam-se as membranas SA20AS30 e SA20AS40. No entanto, esta medição pode ter sido afectada, em ambas as séries, pelo facto das membranas incorporarem a gota de água muito rapidamente. Comparando agora os ângulos de contacto dos catalisadores antes (AT) e após (DT) o tratamento com anidrido succínico, verifica-se que o seu valor diminui revelando um acréscimo da hidrofília. Catalisadores mais hidrofílicos absorvem mais HAc do que AI, conforme se observa na Tabela 3.1 para todas as membranas à excepção da SA20AS10. No entanto, esta flutuação de valores pode dever-se, por exemplo, à diferente pressão exercida na prensagem da membrana. Relativamente à capacidade de absorção de água, verifica-se que as membranas desta série apresentam valores muito superiores às da série C, o que corresponde às expectativas pois, com o tratamento com ácido succínico, pretendia-se aumentar a hidrofília.

Por fim, na série E verifica-se que as membranas MS20AA40I10 e MS20NTI10 apresentam valores de ângulo de contacto idênticos. Como também neste caso não se lavou a membrana após a acetilação, os resultados podem ainda estar mascarados pelo ácido acético libertado e presente na matriz do polímero, o que não permite tirar conclusões.

3.2. Titulações ácido-base

Realizaram-se titulações ácido-base somente para as membranas da série A, pois as restantes foram sujeitas a tratamento com anidrido acético ou anidrido succínico. Considerou-se que os ésteres formados poderiam também consumir base, o que levaria a conclusões erróneas sobre o número de grupos sulfônicos. Além disso, também a pequena quantidade de membrana utilizada nos ensaios poderia comprometer a fiabilidade dos resultados apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Número de grupos ácidos nos catalisadores SA20NT2 e SA20NT3 determinado por titulações ácido-base

| Catalisador | Espessura (mm) | Titulação (mmol/g _{cat}) |
|-------------|----------------|------------------------------------|
| SA20NT2 | 0,132 | 1,12 |
| SA20NT3 | 0,137 | 1,10 |

De referir que não se procedeu à titulação da membrana SA20NTI1 nem à sua caracterização por pirólise a temperatura programada porque a quantidade de material disponível não era suficiente.

3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam os espectros de FTIR dos catalisadores sulfonados com ácido sulfoacético. Assim, considerou-se conveniente inserir nestas figuras o espectro do deste ácido puro bem como do PVA, de modo a visualizar-se a correspondência dos picos apresentados pelas membranas aos grupos funcionais pertencentes a cada substância.

Por sua vez, a Figura 3.6 mostra os espectros dos catalisadores das séries C e D para números de onda compreendidos entre 1500 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹.

Nas três primeiras figuras referidas surgem, em todos os catalisadores, picos a $1035\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ e $1195\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ característicos das vibrações simétricas e assimétricas do grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ [23, 24], que não aparecem no espectro do PVA e ainda outro pico a 1420 cm^{-1} típico dos grupos SO_3H não dissociados [25]. As bandas de absorção associadas ao polímero aparecem a $2900\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ e a 3300 cm^{-1} e correspondem, respectivamente, ao estiramento das ligações CH e CH_2 e aos grupos OH envolvidos em pontes de hidrogénio intermoleculares [26].

Analisando a Figura 3.3 verifica-se que a SA20NT1 possui maior número de grupos SO_3H não dissociados que a SA20NT2. Por observação do espectro do ácido sulfoacético verificou-se que a banda a 1715 cm^{-1} corresponde a ácido livre pelo que, sendo a intensidade desta banda maior na membrana SA20NT2, conclui-se que esta contém mais ácido livre. Quanto à quantidade de água existente nas membranas, pode verificar-se que a SA20NT2 está muito mais seca.

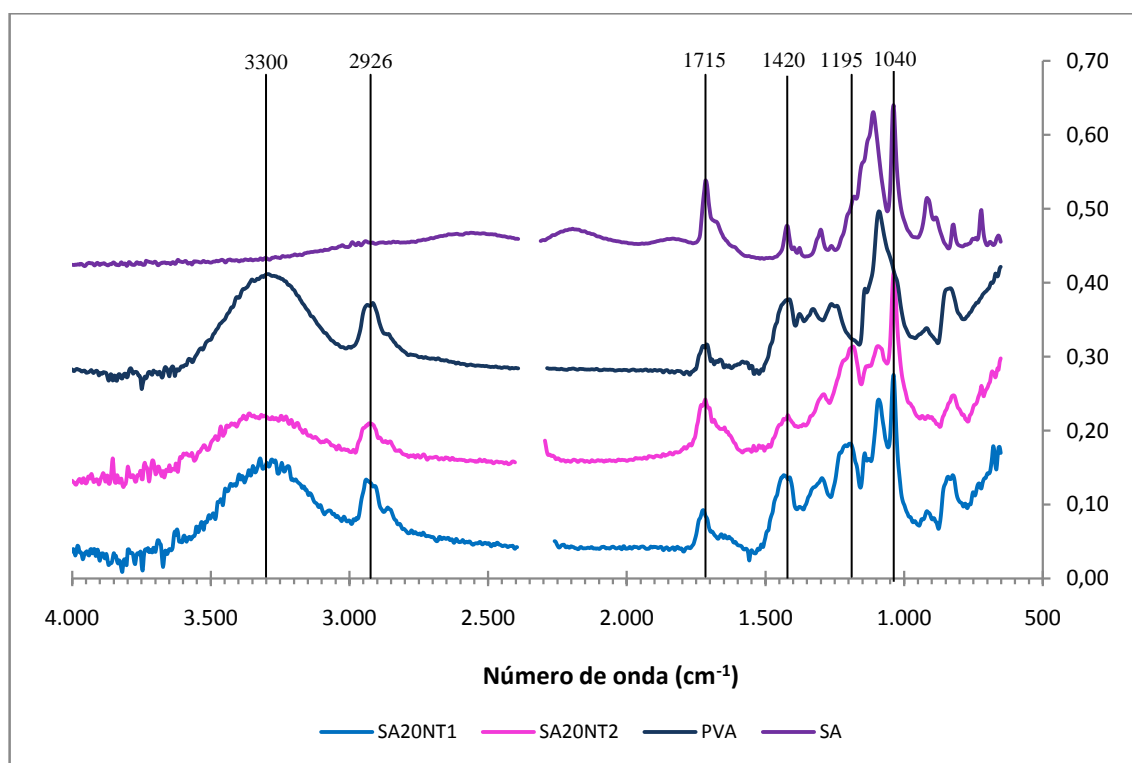


Figura 3.3 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série A

A Figura 3.4 mostra que as membranas SA20AA50 e SA20AA60 apresentam maior quantidade de grupos SO_3H não dissociados e evidencia que o passo de secagem não é reprodutível, pois os catalisadores SA20AA20, SA20AA40 e SA20AA60 possuem menos água que os restantes.

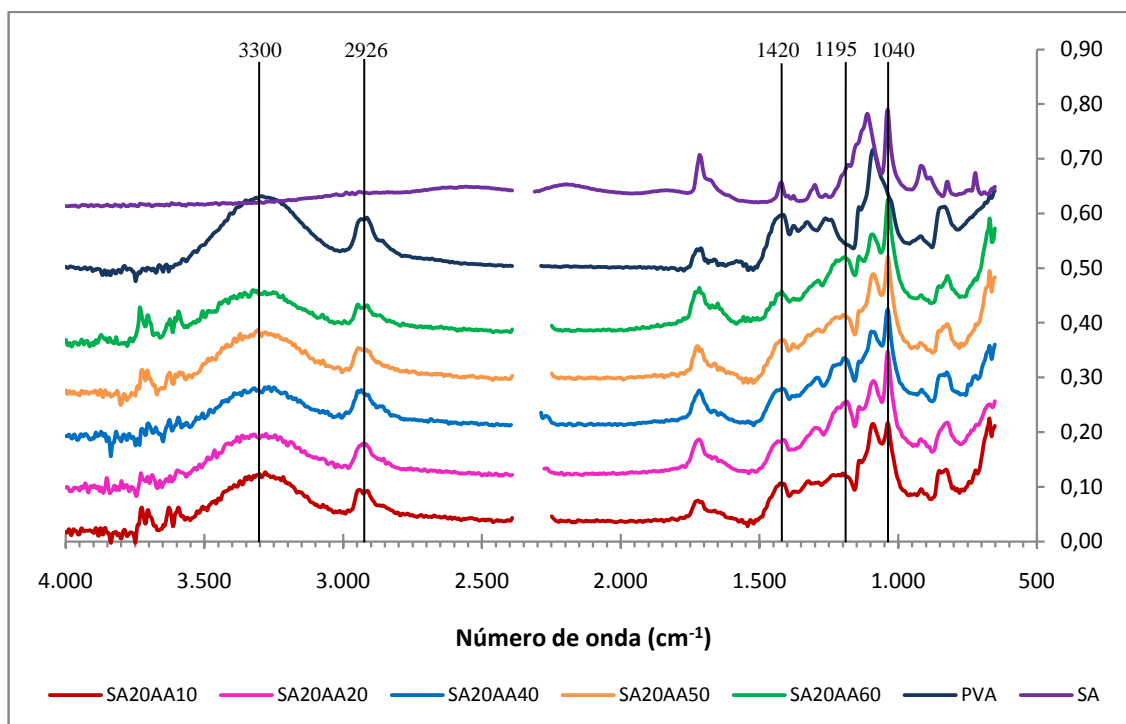


Figura 3.4 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série C

Na Figura 3.5 observa-se que as membranas tratadas com 20% e 30% de anidrido succínico apresentam a banda relativa aos grupos SO_3H não dissociados mais intensa que as restantes membranas e que o catalisador SA20AS20 é também o que possui maior quantidade de água retida na matriz.

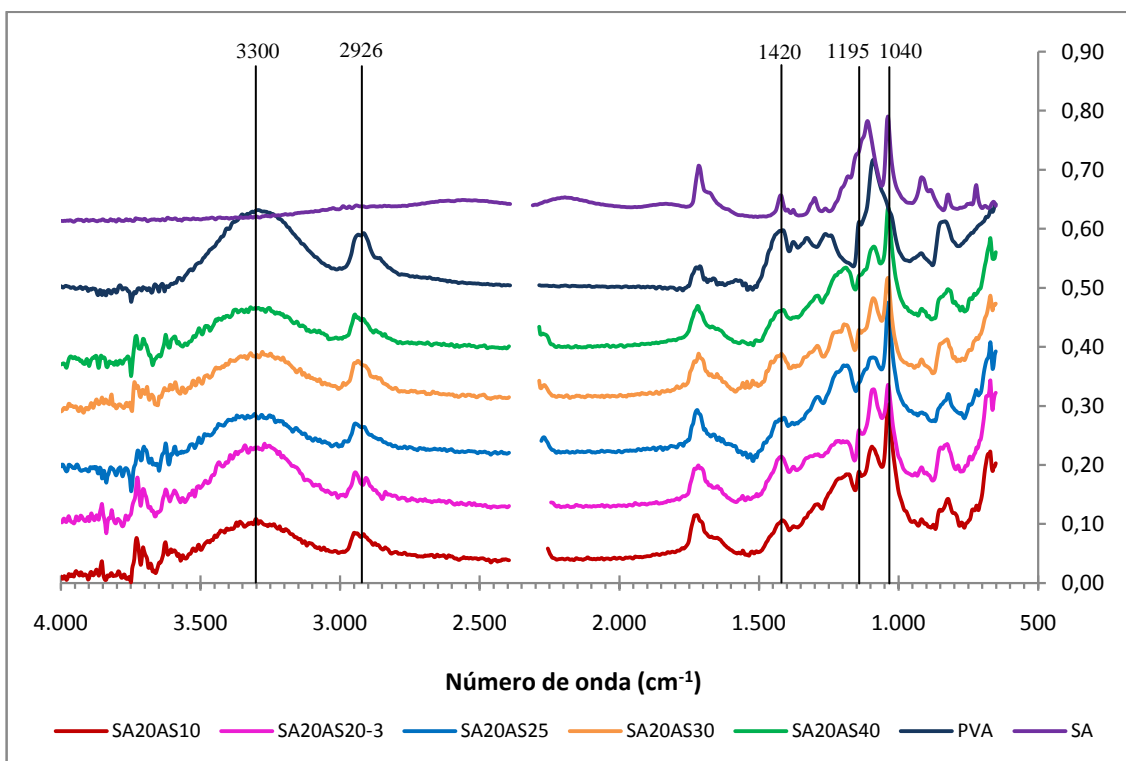


Figura 3.5 – Espectros de FTIR dos catalisadores da série D

Na Figura 3.6 é possível visualizar que na região entre $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ existe uma banda larga, composta pela contribuição de um conjunto de picos característicos do estiramento da ligação C=O , que podem estar associados tanto a grupos carboxílicos como a grupos éster [27]. Assim, a $1715\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ surge um pico que, de acordo com o espectro do ácido sulfoacético, corresponde a ácido livre e entre $1730\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ é visível uma banda de absorção típica dos grupos éster carboxílico [23]. A 1710 cm^{-1} observa-se ainda uma banda aparentemente resultante de contribuições de bandas típicas do PVA, mas que pode também corresponder a grupos éster do ácido acético ou até a grupos éster do ácido sulfoacético localizados noutro tipo de ambiente químico.

Analisando a Figura 3.6 (a) verifica-se que as membranas tratadas com 20%, 40% e 60% de AA parecem conter mais ácido livre que as restantes, já que apresentam um pico mais bem definido a 1715 cm^{-1} enquanto as membranas tratadas com 10% e 50% de AA possuem um vale nessa região. Quanto aos ésteres carboxílicos, estes parecem existir em maior quantidade na membrana SA20AA60, o que corresponde às expectativas.

A Figura 3.6 (b) mostra que as membranas SA20AS20-3, SA20AS30 e SA20AS40 parecem conter mais ácido livre que as tratadas com 10% e 25% de AS, uma vez que estas apresentam um vale a 1715 cm^{-1} . Este facto pode, no entanto, estar relacionado com a inserção e abertura do anidrido succínico. Todos os catalisadores parecem conter um teor apreciável de ésteres carboxílicos à excepção do SA20AS25 que apresenta apenas um ombro a 1730 cm^{-1} . No entanto, esta membrana evidencia uma banda a 1710 cm^{-1} que surge mais dissimulada nos restantes espectros.

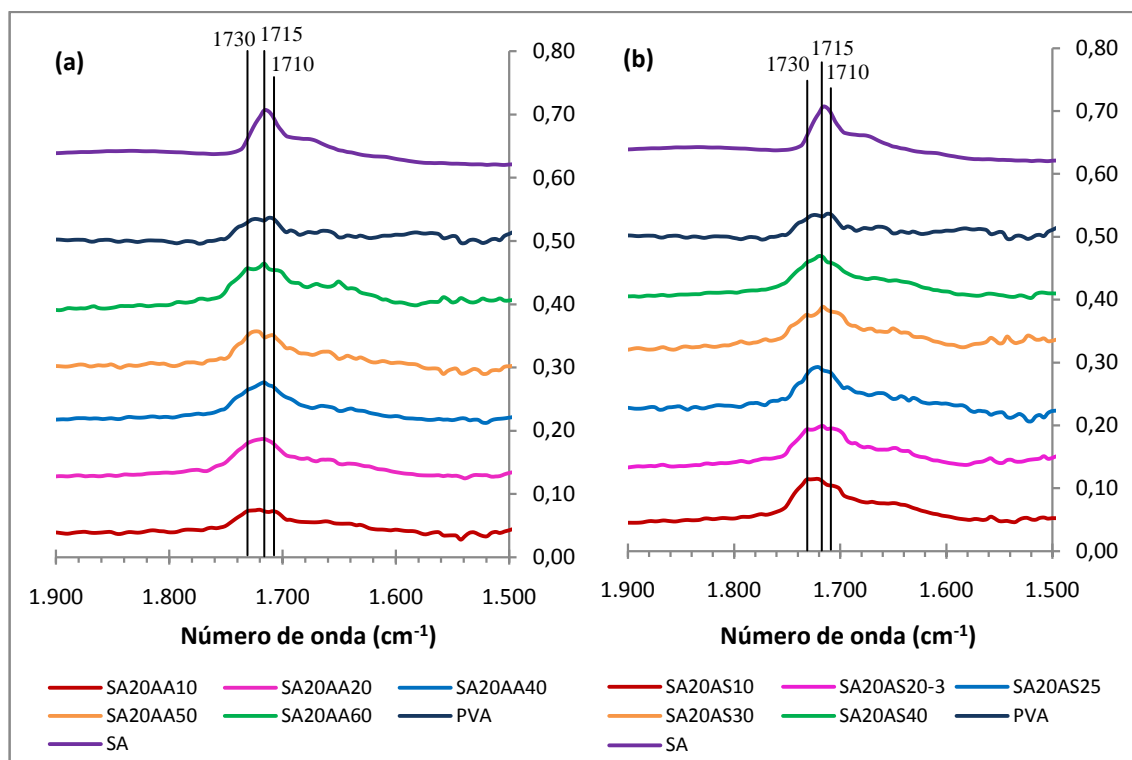


Figura 3.6 – Espectros de FTIR de (a) catalisadores da série C e (b) catalisadores da série D

A título de exemplo mostram-se na Figura 3.7 os espectros das membranas SA20AA10 e SA20AA20 e das suas precursoras antes de terem sido sujeitas a tratamento com 10% e 20% de AA, respectivamente.

Analisando a supracitada figura verifica-se que a acetilação causa um abaixamento acentuado da altura do pico característico do grupo carboxílico na membrana SA20AA10. Isto deve-se provavelmente à lixiviação do ácido sulfoacético livre para fora da membrana.

A banda a 1420 cm^{-1} presente no espectro da membrana precursora da SA20AA10 e do ácido sulfoacético e que não aparece no espectro do catalisador após tratamento com AA, é indicativa de que a acetilação suprime os grupos SO_3H não dissociados, provavelmente porque o ácido acético, que ficou entretanto aprisionado na matriz, passou a interagir com aqueles grupos.

Quanto ao pico dos ésteres observa-se um aumento da sua altura relativa depois da membrana precursora da SA20AA10 ter sido acetilada.

No caso da membrana tratada com 20% de anidrido acético e a sua precursora, verifica-se que a banda a 1715 cm^{-1} torna-se mais intensa após a acetilação, indicando que a membrana ficou mais rica em ácido livre provavelmente devido à perda de massa de polímero.

Esta perda de polímero ocorre se as cadeias de baixo peso molecular, presentes na matriz, tiverem ficado completamente acetiladas e portanto, incapacitadas de formar pontes de hidrogénio com as restantes cadeias e ácido sulfoacético livre.

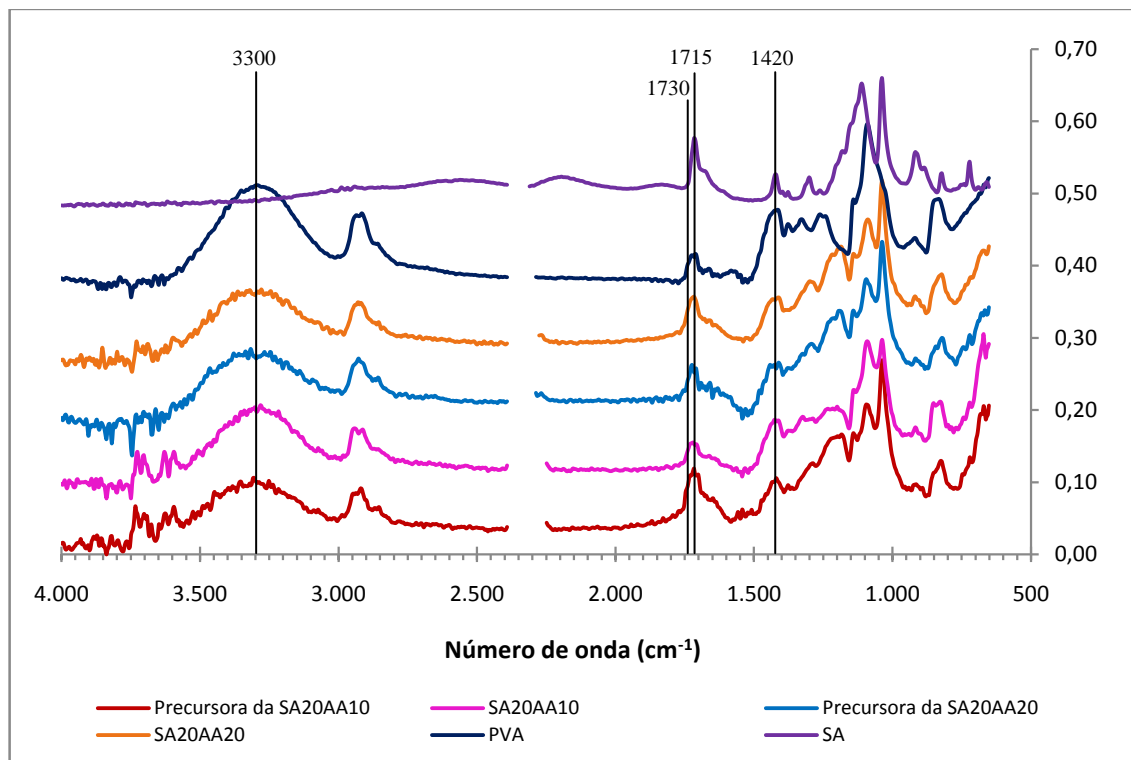


Figura 3.7 – Espectros de FTIR dos catalisadores SA20AA10 e SA20AA20 e seus precursores antes de tratados com anidrido acético

As Figuras 3.8 e 3.9 evidenciam a presença de duas bandas, uma a $1035\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ e a outra a $1150\text{--}1195\text{ cm}^{-1}$, características das vibrações simétricas e assimétricas do grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, no espectro das membranas MS20NTI10, MS20NTI40, MS15AA40I10 e MS20AA40I10 que não aparecem no espectro destes mesmos catalisadores após terem sido utilizados em ensaios catalíticos. A 1705 cm^{-1} surge um pico cuja altura relativa aumenta muito com a utilização dos catalisadores em reacção. Assim, nas membranas não utilizadas, este pico parece corresponder a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) formados, por exemplo, por oxidação dos grupos OH do PVA enquanto que, nas membranas já utilizadas, esta banda pode associar-se a grupos carboxílicos do ácido acético, que permanece nas mesmas após a sua lavagem com metanol.

A banda característica dos grupos OH esperada a 3300 cm^{-1} não aparece no espectro destas membranas, com excepção da MS15AA40I10, indicando a deterioração do polímero promovida pela irradiação. Outro facto que corrobora esta ideia é a alteração do perfil das bandas, relativas à cadeia carbonada, que surgem entre 2900 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} [25].

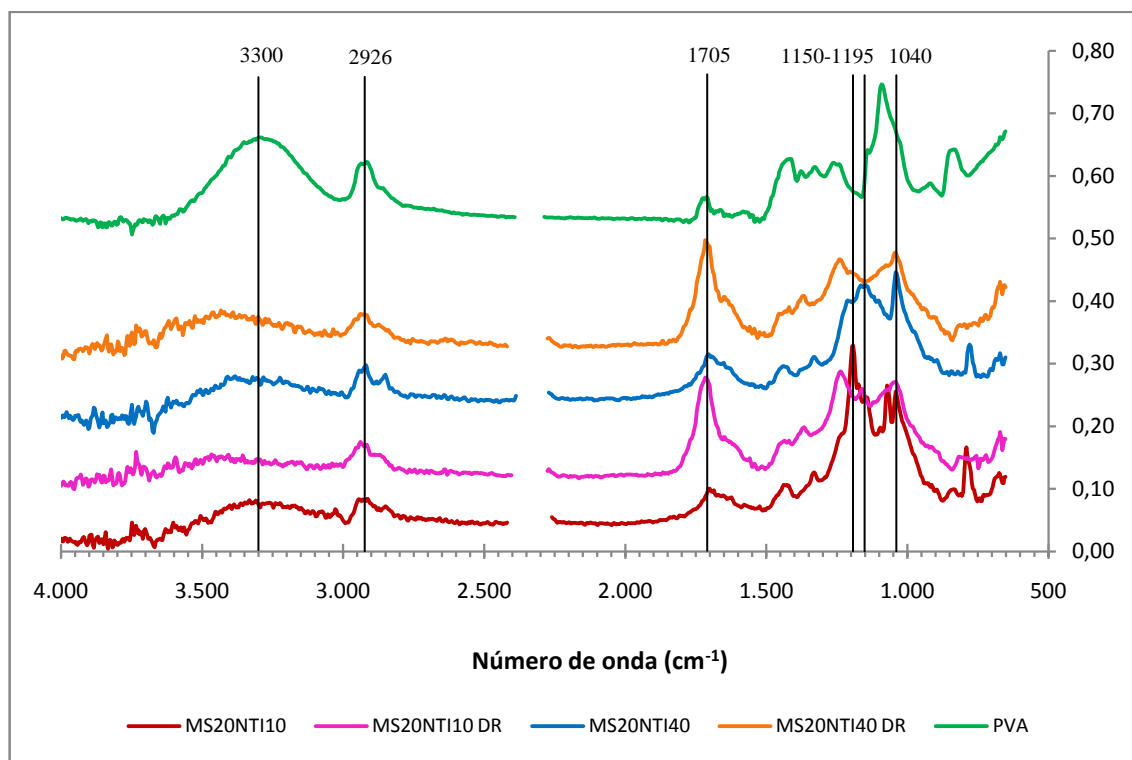


Figura 3.8 – Espectros de FTIR de alguns catalisadores da série B antes e depois de terem sido utilizados em ensaios catalíticos

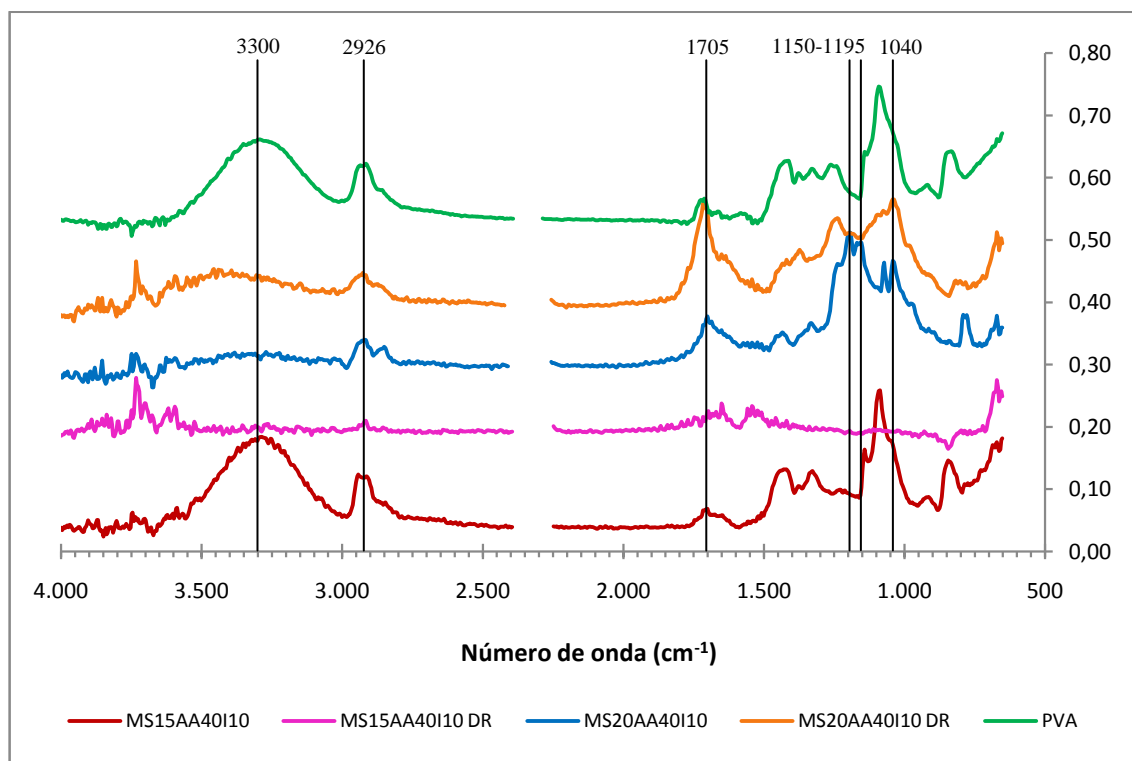


Figura 3.9 – Espectros de FTIR de alguns catalisadores da série E antes e depois de terem sido utilizados em ensaios catalíticos

3.4. Pirólise a temperatura programada (TPP)

Esta técnica permite caracterizar as membranas relativamente ao teor de grupos funcionais que por decomposição térmica são capazes de produzir dióxido de enxofre (SO₂) e que daqui em diante serão simplesmente designados por grupos geradores de SO₂. Por esta técnica é possível não só, determinar a quantidade de ácido sulfoacético ou ácido metilsulfónico incorporado na matriz polimérica, mas também determinar o número de grupos sulfónicos existentes em cada catalisador, quer na forma de ácido livre quer na forma de associações mais complexas.

Tal como descrito na parte experimental, a técnica consiste basicamente em submeter uma amostra de catalisador a uma rampa de aquecimento, sob corrente de hélio, seguindo-se, por espectrometria de massa, a libertação do SO₂ resultante da decomposição dos grupos sulfónicos, por monitorização do ião m/z 64. A integração do perfil assim obtido pode, após calibração adequada, permitir a quantificação da totalidade de grupos funcionais geradores de SO₂. Para além disto, à semelhança das metodologias frequentemente usadas na interpretação dos perfis de dessorção a temperatura programada (TPD) de carvões [1], considera-se que o perfil de TPP resulta da contribuição de grupos funcionais localizados em diferentes ambientes químicos ou envolvidos em associações complexas. Estas diferentes contribuições podem ser individualizadas por desconvolução do perfil de TPP, a qual pode ser conseguida através do ajuste de funções gaussianas aos pontos experimentais.

Assim, os perfis de TPP foram desconvoluídos pelo ajuste de somas de funções gaussianas assimétricas dadas por:

$$F(T) = \sum_i f(x)_i \quad \text{Equação 3.1}$$

$$f(x)_i = 2n_{i0} \times \frac{1}{\sigma} \phi(x) \times \Phi(\alpha x) \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde n_{i0} é proporcional ao número de moles de grupos funcionais geradores de SO₂, σ é a variância, α é o factor de assimetria e $\phi(x)$ é a função de densidade de probabilidade da distribuição normal, dada pela seguinte expressão:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad \text{Equação 3.3}$$

A correspondente função cumulativa é:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde $x = \frac{T - T_m}{\sigma}$ e T_m é a temperatura média da banda de decomposição.

De uma forma geral foi possível observar que os perfis de TPP, das diferentes amostras catalíticas, resultam da contribuição de cinco bandas ou conjuntos de bandas de desconvolução centradas nos seguintes intervalos de temperatura: $T_m < 450$ K, $450 < T_m < 510$, $510 < T_m < 580$, $580 < T_m < 700$, $700 < T_m$. Para a interpretação dos dados obtidos pressupôs-se que as bandas de decomposição situadas abaixo de 450 K correspondem a ácido livre, identificado no FTIR por um pico a $1715\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$. Entre 450 K e 510 K decompõem-se os grupos SO_3H não dissociados, revelados nos espectros de FTIR por bandas de absorção localizadas a 1420 cm^{-1} [25]. As bandas de desconvolução obtidas a temperaturas compreendidas entre os 510 K e os 580 K correspondem à generalidade dos grupos ácido sulfónico ligados à matriz, isto é, grupos sulfónicos com função catalítica estável que são identificados no FTIR através de duas bandas distintas, uma a $1035\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ e outra a $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [23, 24]. A temperaturas superiores a 580 K, surgem bandas correspondentes a estruturas mais complexas e mais fortemente ligadas à matriz polimérica, como é o caso dos ésteres e dos anidridos sulfónicos. A existência destes ésteres nas membranas é corroborada pela presença de bandas de absorção a $1730\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de FTIR [23].

Nas Figuras 3.10 e 3.11 apresentam-se típicos perfis TPP de SO_2 , e as correspondentes bandas de desconvolução, de membranas sulfonadas com ácido sulfoacético e ácido metilsulfónico respectivamente. Os restantes perfis de TPP de SO_2 e correspondentes curvas de desconvolução, de todos os catalisadores ácidos utilizados em ensaios catalíticos, encontram-se em anexo.

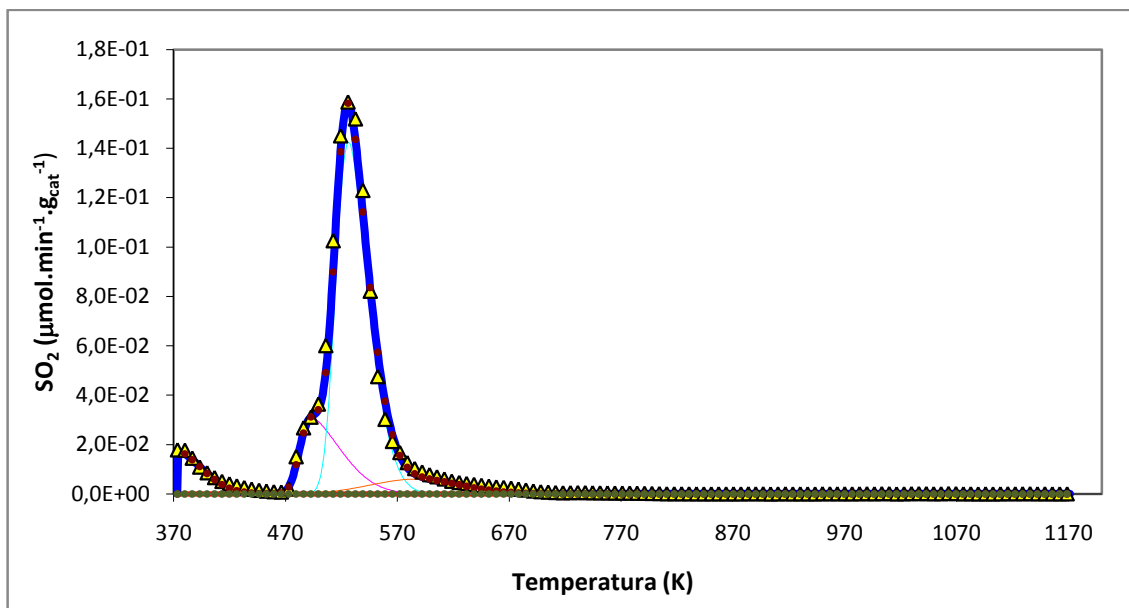


Figura 3.10 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução da membrana SA20AA10

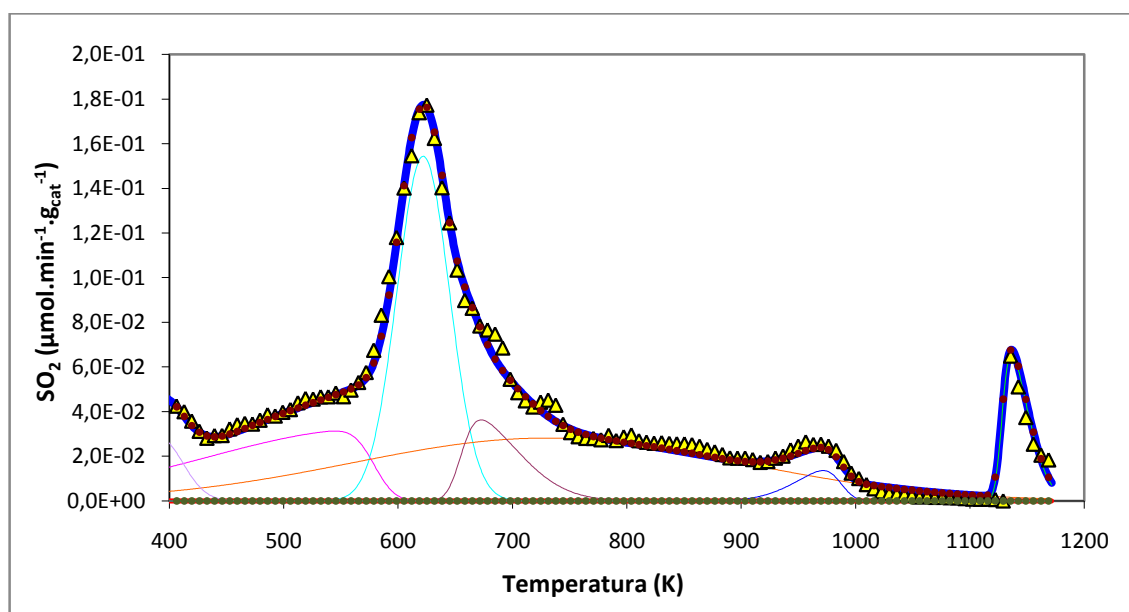


Figura 3.11 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução da membrana MS20NTI10

O ácido sulfoacético ou ácido metilsulfónico introduzido nos catalisadores foi quantificado através do ajuste da função $F(T)$ acima definida, aos perfis experimentais de TPP utilizando em cada caso o número de funções $f(x)$ necessárias. Da introdução do ácido resultam diversos grupos funcionais capazes de gerar SO₂ por decomposição térmica e que contribuem diferentemente para a actividade catalítica das membranas.

As contribuições específicas de cada grupo foram determinadas por meio de um parâmetro n_{i0} cuja soma poder ser dividida pelo incremento da temperatura de forma a obter-se a quantidade total de SO₂ libertado em cada experiência de TPP.

Analisar-se-á primeiramente a série A de modo a compreender a influência da inclusão do ácido sulfoacético na matriz de PVA.

A Figura 3.12 (a) mostra que ambos os catalisadores possuem baixo teor em grupos ácido livre mas a membrana SA20NT3 exhibe uma maior fracção de grupos SO_3H não dissociados.

As bandas de desconvolução localizadas entre 510 K e 580 K são idênticas em SA20NT2 e SA20NT3, sugerindo que a ligação do ácido às cadeias de PVA é feita sempre da mesma forma.

Na Figura 3.12 (b) verifica-se que a membrana SA20NT3 apresenta um número total de grupos geradores de SO_2 semelhante à quantidade de ácido utilizado na sua preparação. Esta quantidade foi determinada com base na solução inicial e avaliada em 1,189 mmol por grama de catalisador. Já para a membrana SA20NT2 este número é um pouco superior, o que pode ser justificado pelo facto do ácido sulfoacético ser um ácido relativamente forte e como tal, pode degradar o polímero dando origem a cadeias poliméricas mais curtas. Assim, a polidispersão do PVA aumenta e a perda de massa de polímero torna-se possível.

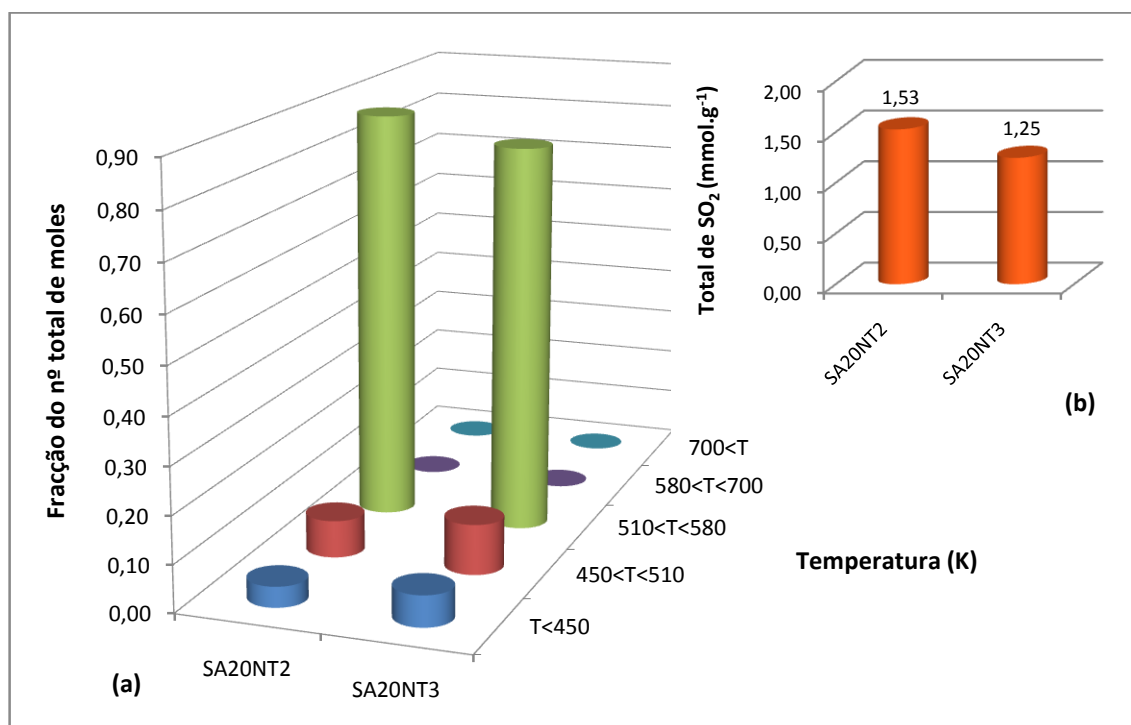


Figura 3.12 – Quantidade de grupos geradores de SO_2 nos catalisadores da série A, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs

Na Figura 3.13 apresentam-se, a título de exemplo, os perfis de TPP de SO_2 dos catalisadores pertencentes à série C. Estes catalisadores diferem apenas na percentagem de anidrido acético com que foram tratados e os resultados evidenciam que quanto maior for essa percentagem, mais elevado é o teor de grupos geradores de SO_2 existentes na membrana. De notar que este teor é máximo para a membrana AS20AA40 constituindo-se assim os 40% como percentagem óptima de anidrido acético para tratamento.

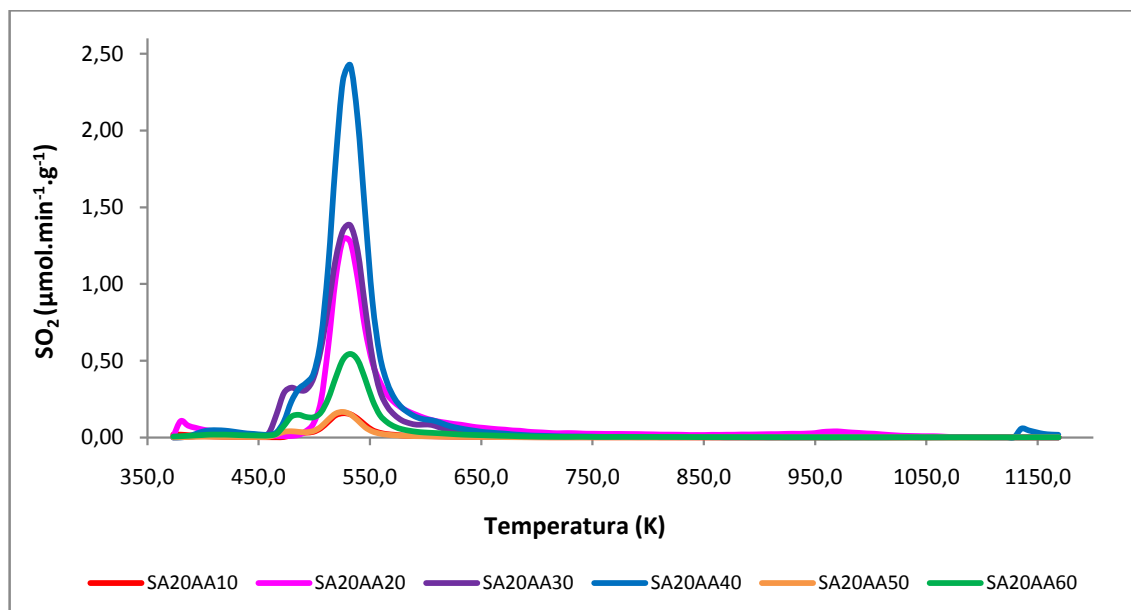


Figura 3.13 – Perfis de TPP de SO_2 dos catalisadores da série C

Analisando agora a Figura 3.14 (a) verifica-se que as bandas de desconvolução situadas no intervalo de temperatura entre 510 K e 580 K apresentam, também nesta série, uma intensidade semelhante em todos os catalisadores.

O gráfico mostra a existência de fracções muito significativas de ácido sulfoacético livre nas membranas SA20AA10 e SA20AA20, facto provavelmente relacionado com a incorporação de anidrido acético nos catalisadores. Este composto reage com os grupos OH do PVA, impedindo que o ácido não ancorado se ligue à matriz polimérica. No entanto estas membranas foram tratadas com uma pequena quantidade de anidrido o que provoca a libertação do ácido livre presente somente na superfície externa do catalisador.

As restantes membranas apresentam baixo teor de ácido não esterificado, uma vez que o aumento da acetilação facilita o acesso ao interior da membrana, promovendo a fuga da totalidade de ácido sulfoacético não ligado ou ligado apenas por pontes de hidrogénio.

Observando a Figura 3.14 (b) verifica-se que as membranas tratadas com 20%, 30% e 40% de AA apresentam uma quantidade de grupos geradores de SO_2 muito superior à quantidade de SA utilizada na sua preparação o que poderá dever-se a perda de massa de membrana. De facto, com a acetilação os grupos OH do PVA ficam bloqueados com grupos acetilo e as cadeias do polímero, particularmente as de baixo peso molecular, perdem a capacidade de se ligarem umas às outras, dissolvendo-se assim na acetona. O reduzido número de grupos geradores de SO_2 presentes nos catalisadores SA20AA50 e SA20AA60 sugere ainda a eventual lixiviação do ácido como consequência da intensa acetilação. Assim, conclui-se que este método de tratamento não é completamente reproduzível uma vez que ao imergir-se a membrana na solução de anidrido acético em acetona e ao tentar evaporar-se a dita solução, a membrana muitas vezes enrola-se sobre si própria deixando espaços vazios entre si e a caixa de Petri. Nestas zonas a membrana não sofre acetilação e, portanto, o tratamento com maior percentagem de anidrido não implica directamente uma maior acetilação do catalisador.

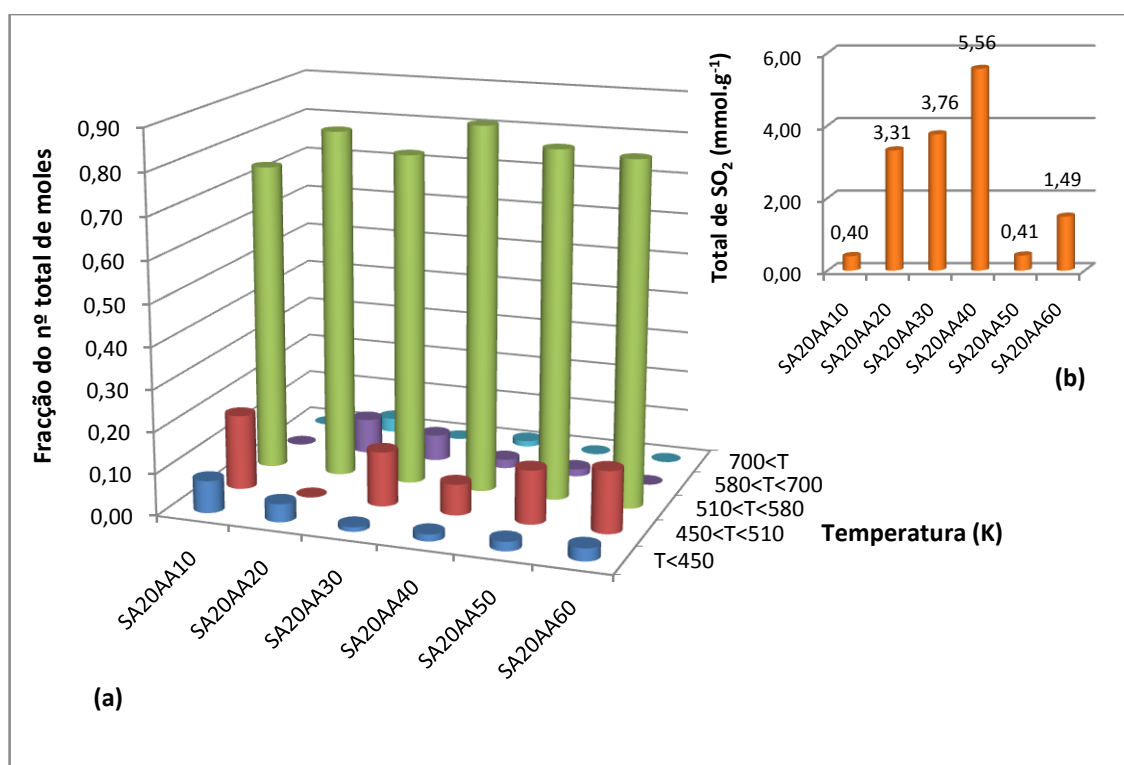


Figura 3.14 – Quantidade de grupos geradores de SO_2 nos catalisadores da série C, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs

Na Figura 3.15 é visível que a membrana precursora da SA20AA10 não apresenta bandas de desconvolução relativas a grupos ácido livre pois, ao ser sujeita a secagem, as pontes de hidrogénio que ligam o ácido não esterificado às cadeias de PVA tornam-se mais rígidas o que dificulta a decomposição térmica deste. Já o perfil da membrana SA20AA10 (após tratamento com anidrido acético) apresenta uma banda de decomposição localizada à temperatura de decomposição dos grupos ácido livre. Assim, a libertação do ácido livre parece ter sido facilitada pela acetilação intensa de algumas zonas do catalisador.

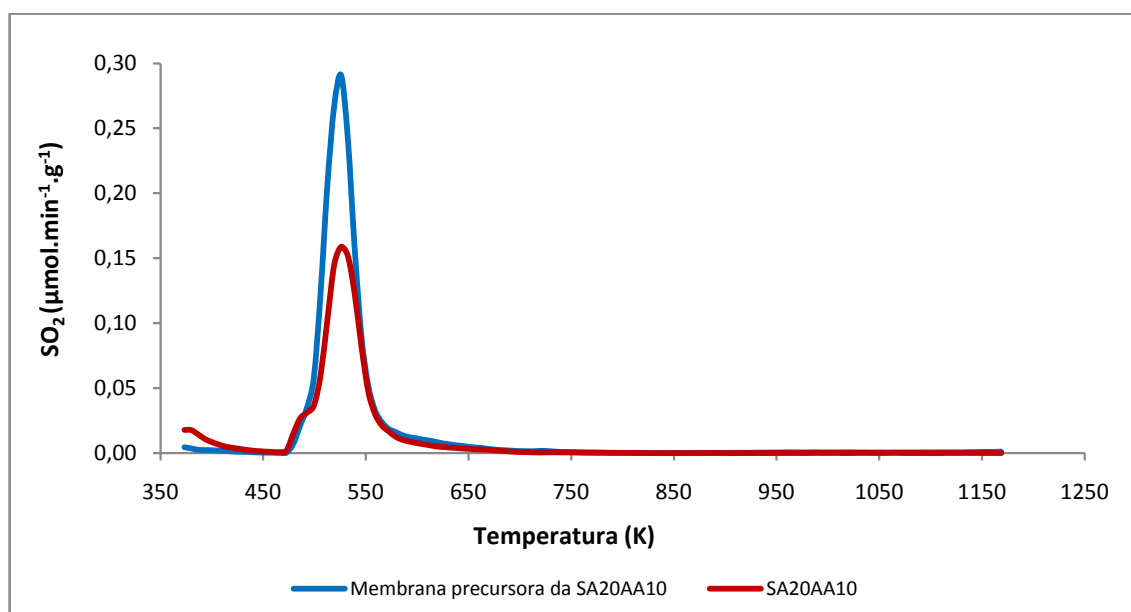


Figura 3.15 – Perfis de TPP de SO₂ da membrana precursora da SA20AA10 e da membrana SA20AA10

Na Figura 3.16 apresentam-se as bandas de desconvolução de perfis de TPP bem como o número total de grupos geradores de SO₂ relativos aos catalisadores da série D.

Na Figura 3.16 (a) observa-se, mais uma vez, a predominância de intensidade das bandas de desconvolução situadas na gama de temperaturas entre 510–580 K. Relativamente ao teor de grupos ácido livre verifica-se que este é maior nas membranas SA20AS20-3, SA20AS30 e SA20AS40 o que corrobora a informação do FTIR. É também nestes catalisadores que os grupos SO₃H não dissociados, cujas bandas de desconvolução são as que provavelmente surgem entre os 450 K e 510 K, apresentam fracções mais significativas.

As membranas desta série, à excepção da SA20AS20-3, não possuem grupos sulfónicos em associações mais complexas pois, nos seus perfis de TPP não existem bandas acima dos 580 K.

A Figura 3.16 (b) evidencia que os catalisadores da série D também perderam massa de polímero ao serem funcionalizados com anidrido succínico, já que apresentam um número de grupos geradores de SO_2 superior à quantidade de ácido sulfoacético utilizada na sua preparação. No entanto, como o AS possui grupos carboxílicos que lhe permitem funcionar como elo de ligação e agente espaçador entre as cadeias de PVA, não se verifica uma perda de massa tão acentuada como nos catalisadores da série C.

A quantidade de grupos geradores de SO_2 presente nas membranas SA20AS20-3 e SA20AS25 reflecte precisamente essa perda de cadeias de polímero de baixo peso molecular, enquanto que os catalisadores tratados com 30% e 40% de AS espelham o efeito de uma intensa funcionalização. Esta provoca o afastamento das cadeias de polímero, melhorando a acessibilidade aos centros ácidos mas, em contrapartida, o ácido não ancorado difunde-se mais facilmente para fora da membrana.

A membrana SA20AS10 é a única cujo número de grupos ácido está em conformidade com a quantidade de ácido utilizado na sua preparação no entanto ao nível dos ensaios de inchamento apresenta, como já foi dito, um comportamento ímpar indicativo de uma anomalia na membrana.

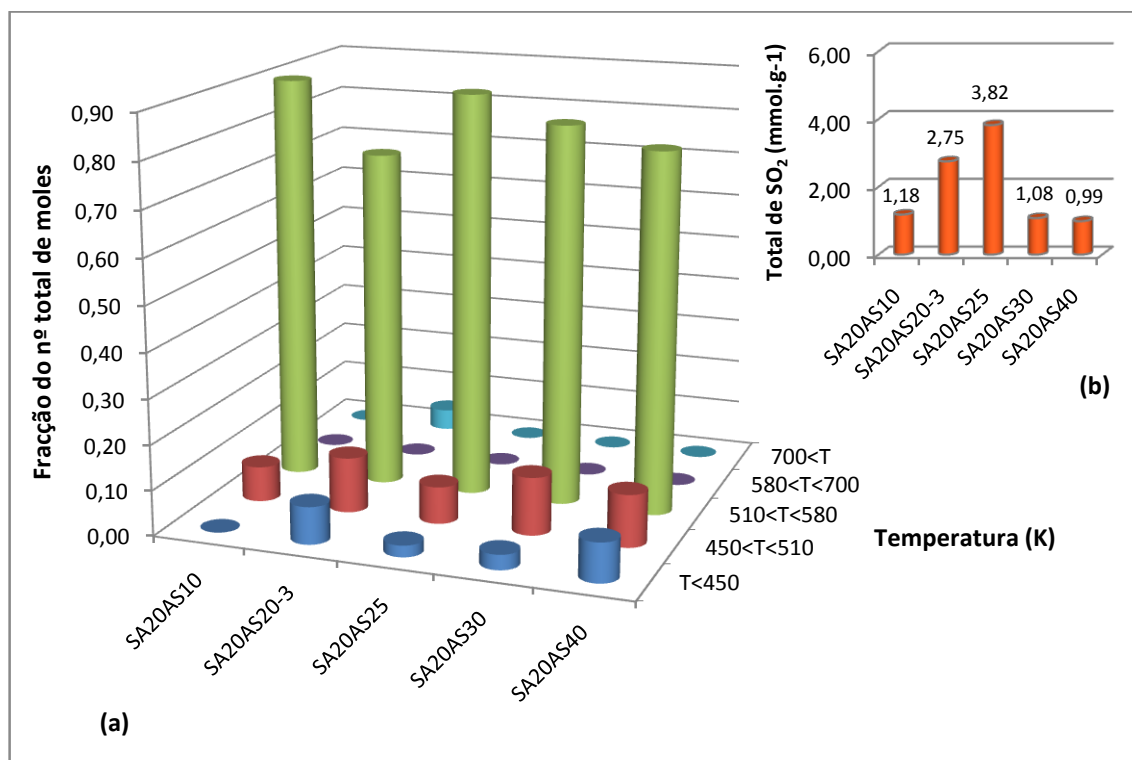


Figura 3.16 – Quantidade de grupos geradores de SO_2 nos catalisadores da série D, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs

A Figura 3.17 apresenta as bandas de desconvolução de perfis de TPP bem como o número total de grupos geradores de SO₂ relativos aos catalisadores da série B. Nesta, é possível verificar que não existem grupos capazes de gerar SO₂ pois o enxofre está envolvido noutro tipo de grupos funcionais, apesar das bandas que surgem nos espectros de FTIR relativas às vibrações simétricas e assimétricas de grupos S=O.

Nas Figuras 3.17 (a) e (b) comparam-se dois catalisadores que diferem apenas na quantidade de ácido metilsulfônico utilizada na sua preparação.

Analizando a Figura 3.17 (a) verifica-se que os grupos geradores de SO₂ existentes na membrana MS9NTI10 são maioritariamente ácido livre que se decompõe a temperaturas baixas. Na membrana MS20NTI10, pelo contrário, os grupos geradores de SO₂ encontram-se sob a forma de estruturas mais complexas gerando bandas de desconvolução a temperaturas elevadas. De acordo com a Figura 3.17 (b), o segundo catalisador apresenta um número total de grupos geradores de SO₂ muito superior ao primeiro sugerindo que, expectavelmente, este teor aumenta com o aumento da quantidade de MS utilizada na preparação dos catalisadores.

As Figuras 3.17 (c) e (d) evidenciam que a dose total de irradiação tem influência decisiva no tipo de grupos geradores de SO₂.

A Figura 3.17 (c) sugere uma redução do número de grupos ácido sulfônico ancorados e um aumento de grupos ácido livre bem como de grupos envolvidos em associações mais complexas, quando se passa de uma dose total de 10 kGy para 40 kGy. Isto sugere que uma intensa irradiação pode levar à quebra de cadeias de polímero e consequentemente ao abaixamento do seu peso molecular. Assim, quando submetido a caracterização por TPP, seria expectável que o polímero amolecasse a uma temperatura mais baixa e, consequentemente, o ácido livre encerrado no interior da matriz polimérica ficaria mais acessível, difundindo-se mais facilmente para o exterior da membrana.

Quanto ao número total de grupos geradores de SO₂, apresentado na Figura 3.17 (d), verifica-se a membrana MS20NTI40 possuir menos grupos que a MS20NTI10 sugerindo, mais uma vez, que o aumento da irradiação acentua a degradação do polímero bem como a quebra de ligações entre o ácido e a matriz.

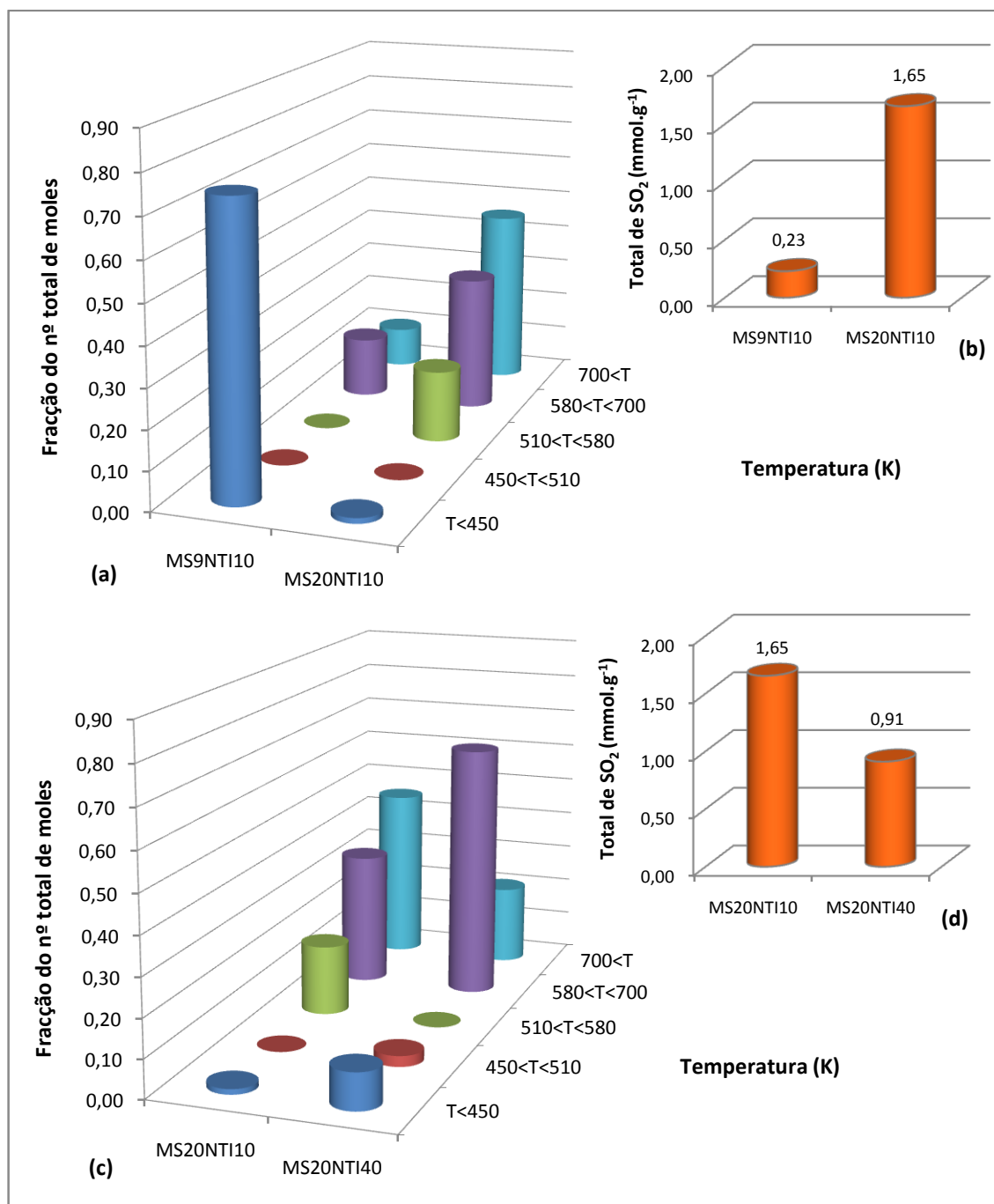


Figura 3.17 – Quantidade de grupos geradores de SO₂ nos catalisadores da série B, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs

A Figura 3.18 mostra o número total de grupos geradores de SO₂ (b) e a sua distribuição de acordo com a temperatura de decomposição (a), para as membranas irradiadas tratadas com anidrido acético MS15AA40I10 e MS20AA40I10. A primeira observação digna de nota é o muito menor número total de grupos geradores de SO₂, por comparação com as membranas não tratadas (Figura 3.18 (b)), provavelmente porque a acetilação diminui o número de pontes de hidrogénio entre as cadeias de polímero, permitindo a difusão do ácido livre para o exterior.

Na membrana MS15AA40I10 a banda de desconvolução mais intensa surge acima dos 700 K evidenciando a complexidade das estruturas em que os grupos geradores de SO_2 estão envolvidos (Figura 3.18 (a)). Note-se ainda a ausência das bandas atribuídas aos grupos ácido sulfônico ancorados, nos perfis de TPP de ambas as membranas acetiladas e irradiadas.

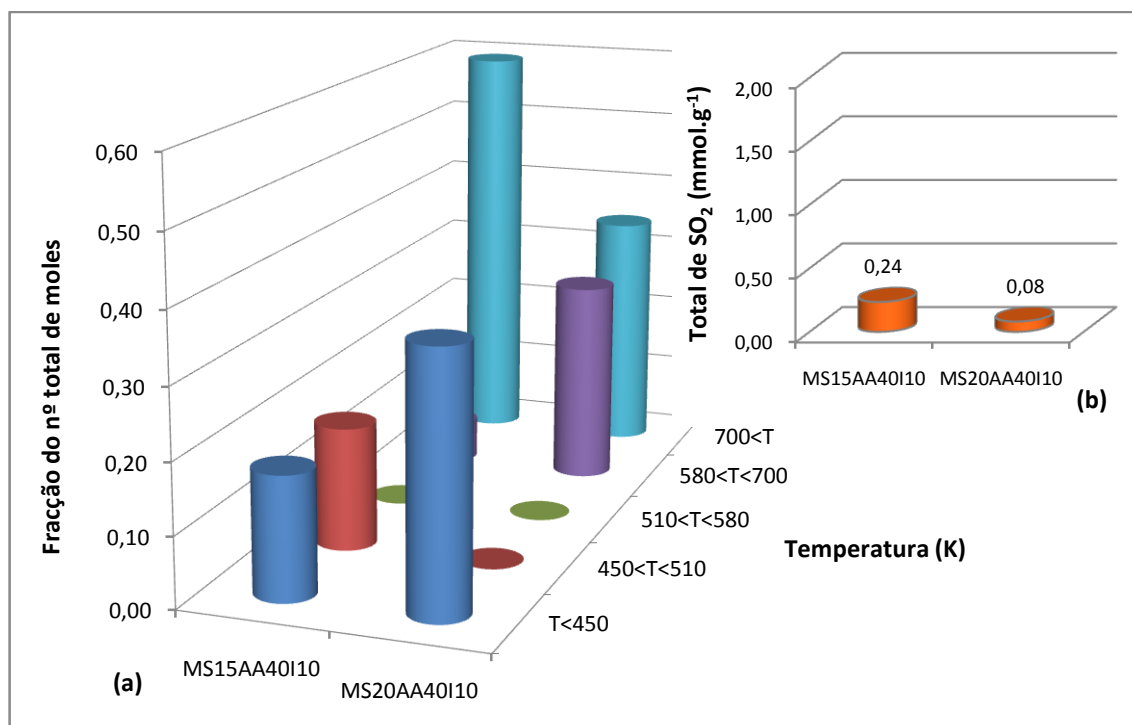


Figura 3.18 – Quantidade de grupos geradores de SO_2 nos catalisadores da série E, correspondentes às diferentes bandas de desconvolução dos TPPs

4. Testes catalíticos

Os catalisadores preparados por ancoragem do ácido sulfoacético à matriz de PVA foram testados na reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico em reactor *Batch*. O comportamento dos catalisadores foi caracterizado através da determinação da actividade global, do *turnover frequency* e conversão de equilíbrio.

4.1. Actividade catalítica

A actividade global de cada catalisador, na reacção de esterificação, foi determinada a partir do declive da tangente aos primeiros pontos da sua curva cinética. Este parâmetro reflecte a actividade catalítica por massa de catalisador e dependente apenas do número de grupos sulfónicos. Já o *turnover frequency* (TOF) traduz a actividade por centro activo variando de acordo com em os efeitos de sorção e transporte.

De referir que os valores de actividade catalítica a seguir apresentados, representam o incremento na actividade promovido por cada catalisador. Isto porque à velocidade de cada reacção catalisada, subtraiu-se a velocidade aferida para a reacção não catalisada ($\approx 0,1105 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Na Figura 4.1 observa-se que o tratamento com 20% de SA praticamente duplicou a velocidade da reacção, já que a membrana SA20NT3 apresenta um incremento na actividade catalítica muito próximo do valor de actividade da reacção não catalisada.

O valor do TOF servirá de referência para se perceber qual o efeito do tratamento com os anidridos acético e succínico nas propriedades de difusão e transporte das membranas.

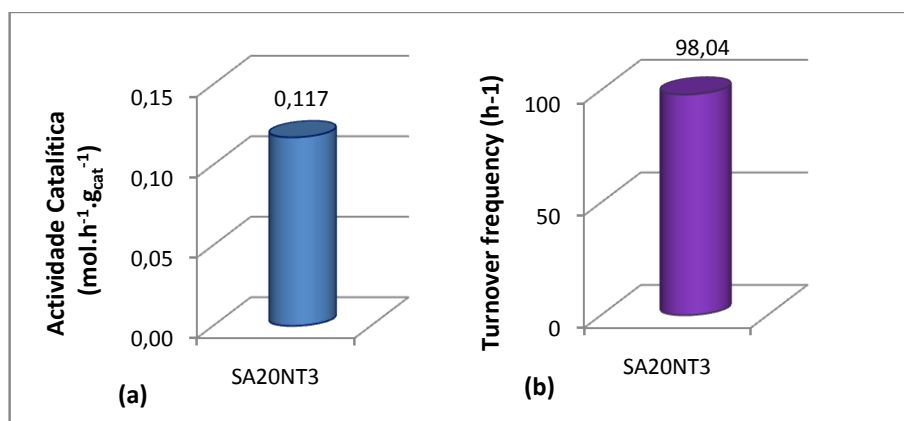


Figura 4.1 – Actividade catalítica (a) e *Turnover frequency* (b) do catalisador SA20NT3 constituinte da série A

A Figura 4.2 mostra os efeitos da acetilação na actividade global e no TOF das membranas da série C. Verifica-se (Figura 4.2 (a)) que a actividade catalítica segue um perfil semelhante ao dos TPP de SO₂ (Figura 3.14) e portanto a actividade aumenta com o aumento do número de grupos sulfónicos.

A Figura 4.2 (b) evidencia o efeito da acetilação na actividade individual dos centros sulfónicos, que não é visível na Figura 4.2 (a). Observa-se então que o catalisador SA20AA10 possui um valor de TOF superior ao dos catalisadores tratados com 20%, 30% e 40% de anidrido acético provavelmente porque esta membrana é mais hidrofílica, absorvendo uma maior quantidade de ácido acético do meio reaccional. Nas membranas SA20AA50 e SA20AA60 o valor do TOF é mais elevado provavelmente devido à melhoria das propriedades de transporte. Assim, os reagentes difundem-se mais facilmente pelo interior da membrana chegando mais rapidamente aos centros ácidos.

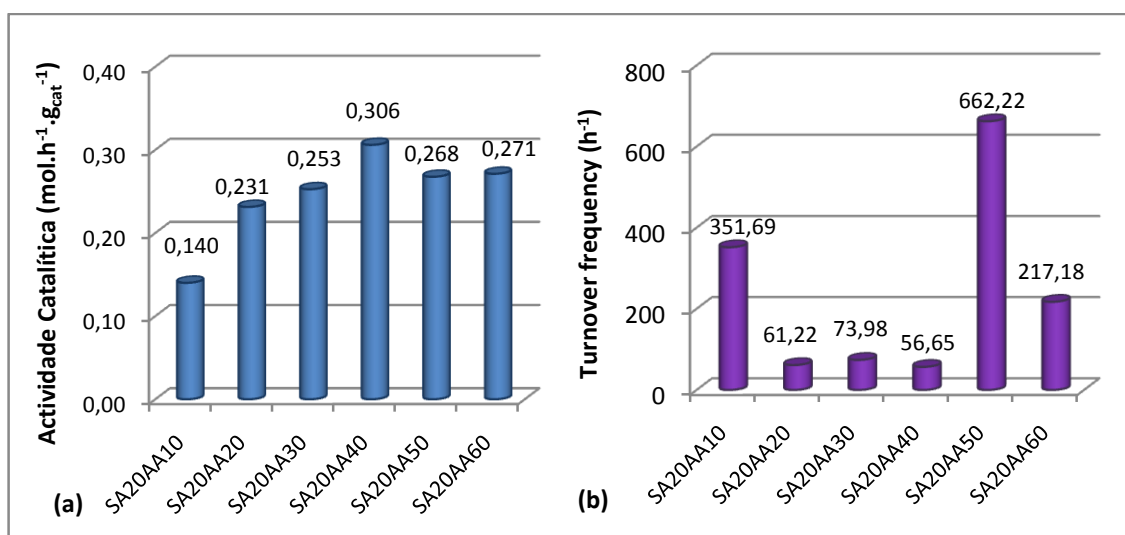


Figura 4.2 – Actividades catalíticas (a) e *Turnover frequency* (b) dos catalisadores da série C

Os efeitos do tratamento com anidrido succínico, nos catalisadores da série D, são apresentados na Figura 4.3.

Os valores da actividade catalítica global apresentados na Figura 4.3 (a) também seguem a variação do número total de grupos sulfónicos determinada por TPP (Figura 3.16). Porém, como nesta série aquela variação, consequência do tratamento com AS, é relativamente pequena, o seu efeito na actividade global é contrariado pela actividade individual dos centros activos, traduzida pelo TOF (Figura 4.3 (b)).

A Figura 4.3 (b) mostra que o perfil de valores de TOF obtido para as membranas da série D se assemelha ao obtido para as membranas da série C (Figura 4.2 (b)), observando-se os valores de TOF mais elevados nos extremos da série, enquanto que as membranas tratadas com quantidades intermédias de AS apresentam os menores valores de TOF. Este comportamento sugere que a crescente hidrofília das membranas, levando a uma maior concentração do HAc na matriz polimérica, conduz simultaneamente a uma menor concentração de AI e, portanto, a uma menor velocidade de reacção. Porém, observa-se para as membranas tratadas com maiores quantidades de anidrido succínico, SA20AS30 e SA20AS40, que o TOF aumenta com o aumento da quantidade de AS usada no tratamento. Uma possível explicação é que, para além de contribuir para o aumento da hidrofília da membrana, o éster succinato pode actuar como espaçador, afastando as cadeias de PVA, facilitando a difusão das moléculas reagentes e assim, aumentando a velocidade de reacção observada. Deste modo, quando a quantidade de éster succinato ancorado aumenta acima de um determinado valor, o efeito da melhoria das propriedades de transporte sobrepõe-se ao do aumento da hidrofília e o resultado final poderá ser o aumento do TOF.

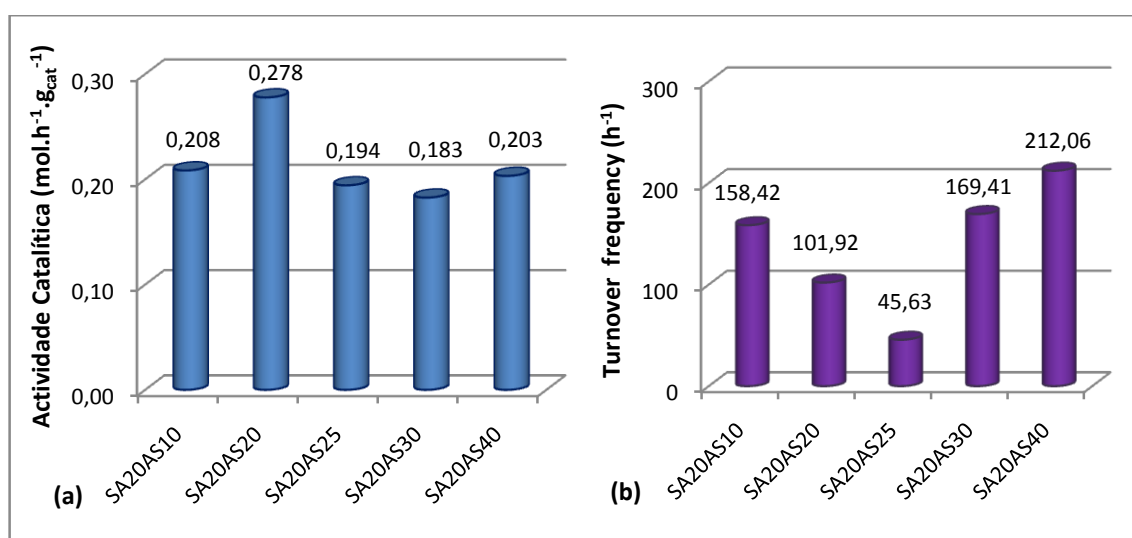


Figura 4.3 – Actividades catalíticas (a) e Turnover frequency (b) dos catalisadores da série D

Uma possível consequência da modificação da hidrofobia/hidrofília das membranas poderá ser a modificação do valor da conversão de equilíbrio. O progressivo aumento da hidrofobia ou da hidrofília em consequência do aumento da quantidade de anidrido acético ou de anidrido succínico usada nos tratamentos das membranas, conforme consideramos as séries C ou D, leva a um progressivo excesso de um dos reagentes relativamente ao outro, na matriz polimérica. Portanto é de esperar, em qualquer dos casos um aumento da conversão de equilíbrio ao longo das séries.

Embora na série C a conversão de equilíbrio varie de forma aleatória, na série D o aumento previsto é verificado com a excepção das membranas SA20AS30 e SA20AS40 (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Conversões de equilíbrio em acetato isoamílico obtidas nos ensaios catalíticos realizados

| Catalisador | Reacção | Conversão | Catalisador | Reacção | Conversão |
|-------------|-----------------|-----------|-------------|-----------------|-----------|
| — | 1ª Utilização | 70% | MS20NTI10 | 1ª Utilização | 80% |
| SA20NT3 | 1ª Utilização | 75% | | 1ª Reutilização | 50% |
| | 1ª Reutilização | 76% | | 2ª Reutilização | 49% |
| SA20AA10 | 1ª Utilização | 78% | | 3ª Reutilização | 52% |
| SA20AA20 | 1ª Utilização | 79% | | 4ª Reutilização | 52% |
| SA20AA30 | 1ª Utilização | 73% | MS20NTI40 | 1ª Utilização | 80% |
| SA20AA40 | 1ª Utilização | 70% | | 1ª Reutilização | 62% |
| | 1ª Reutilização | 75% | | 2ª Reutilização | 47% |
| | 2ª Reutilização | 72% | | 3ª Reutilização | 50% |
| SA20AA50 | 1ª Utilização | 77% | | 4ª Reutilização | 48% |
| SA20AA60 | 1ª Utilização | 70% | MS9NTI10 | 1ª Utilização | 79% |
| SA20AS10 | 1ª Utilização | 69% | MS8NTI4 | 1ª Utilização | 80% |
| SA20AS20 | 1ª Utilização | 75% | MS20AA40I10 | 1ª Utilização | 80% |
| | 1ª Reutilização | 74% | | 1ª Reutilização | 52% |
| | 2ª Reutilização | 69% | | 2ª Reutilização | 54% |
| SA20AS25 | 1ª Utilização | 77% | MS15AA40I10 | 1ª Utilização | 79% |
| SA20AS30 | 1ª Utilização | 75% | | 1ª Reutilização | 55% |
| SA20AS40 | 1ª Utilização | 73% | | 2ª Reutilização | 55% |
| | | | MS8AA40I4 | 1ª Utilização | 81% |

A Figura 4.4 mostra os efeitos da quantidade de ácido metilsulfónico e da dose de irradiação γ na actividade catalítica das membranas da série B, em que a ancoragem dos grupos sulfónicos foi tentada por irradiação γ .

Observa-se que, de uma forma geral, a actividade dos catalisadores da série B (Figura 4.4 (a)) é muito superior à dos catalisadores das séries A, C e D embora nesta série, as quantidades totais de grupos sulfónicos obtidas por TPP, sejam inferiores às obtidas para os catalisadores das séries A, C e D. Verifica-se que a actividade cresce com a quantidade de ácido sulfónico introduzido (Figura 4.4 (a)) mas diminui com o aumento da dose total de irradiação (Figura 4.4 (b)), provavelmente devido à decomposição do próprio ácido metilsulfónico.

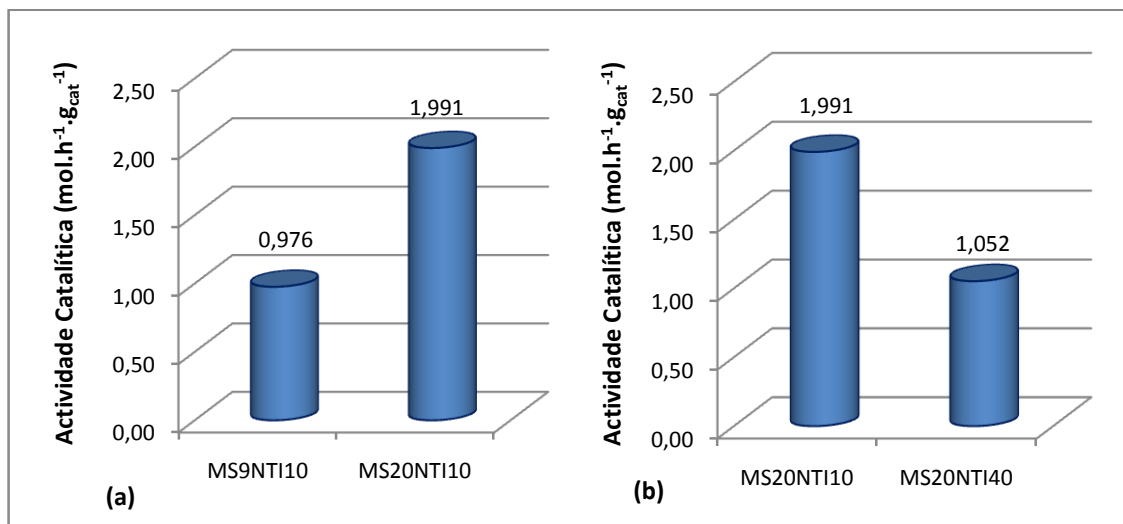


Figura 4.4 – Actividades catalíticas dos catalisadores da série B com (a) variação da percentagem de ácido e (b) variação da dose total de irradiação

A Figura 4.5 mostra os efeitos da acetilação nas membranas preparadas por irradiação.

A actividade catalítica parece não variar significativamente com o aumento da quantidade de ácido utilizada na preparação das membranas (Figura 4.5 (a)). No entanto, como o aumento foi apenas de 5% os resultados podem não ser muito fidedignos.

A Figura 4.5 (b) evidencia que a acetilação não faz variar significativamente a actividade catalítica, o que leva a crer que não há alteração nas propriedades de sorção ou de transporte.

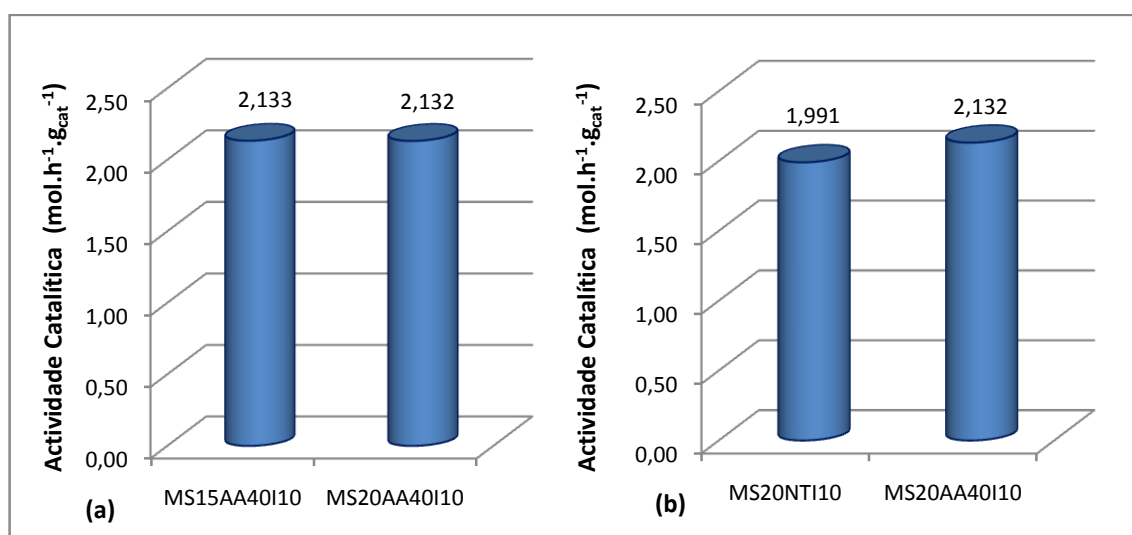


Figura 4.5 – Actividades catalíticas de (a) dois catalisadores da série E e (b) um catalisador da série B em comparação com um da série E

4.2. Testes de estabilidade

Com a perspectiva de estudar a estabilidade dos catalisadores poliméricos realizaram-se ensaios de reutilização. Assim, a mesma amostra de catalisador participou em 3 ou 5 ensaios de consecutivos, sendo devidamente lavada entre cada reacção. As conversões em acetato isoamílico obtidas nas reacções catalisadas por um dado catalisador e suas reutilizações, são apresentadas em anexo da Figura 7.19 até à Figura 7.24.

Dos catalisadores pertencentes à série C, seleccionou-se a membrana que apresentou mais actividade e procedeu-se à sua reutilização. Como se pode verificar na Figura 4.7 o catalisador SA20AA40 é relativamente estável pois na 1ª reutilização a actividade catalítica é muito semelhante à observada na reacção inicial no entanto, na 2ª reutilização este valor baixa para cerca de metade. Este facto pode ser originado pela transesterificação do AI com o éster, esquematizada na figura seguinte.

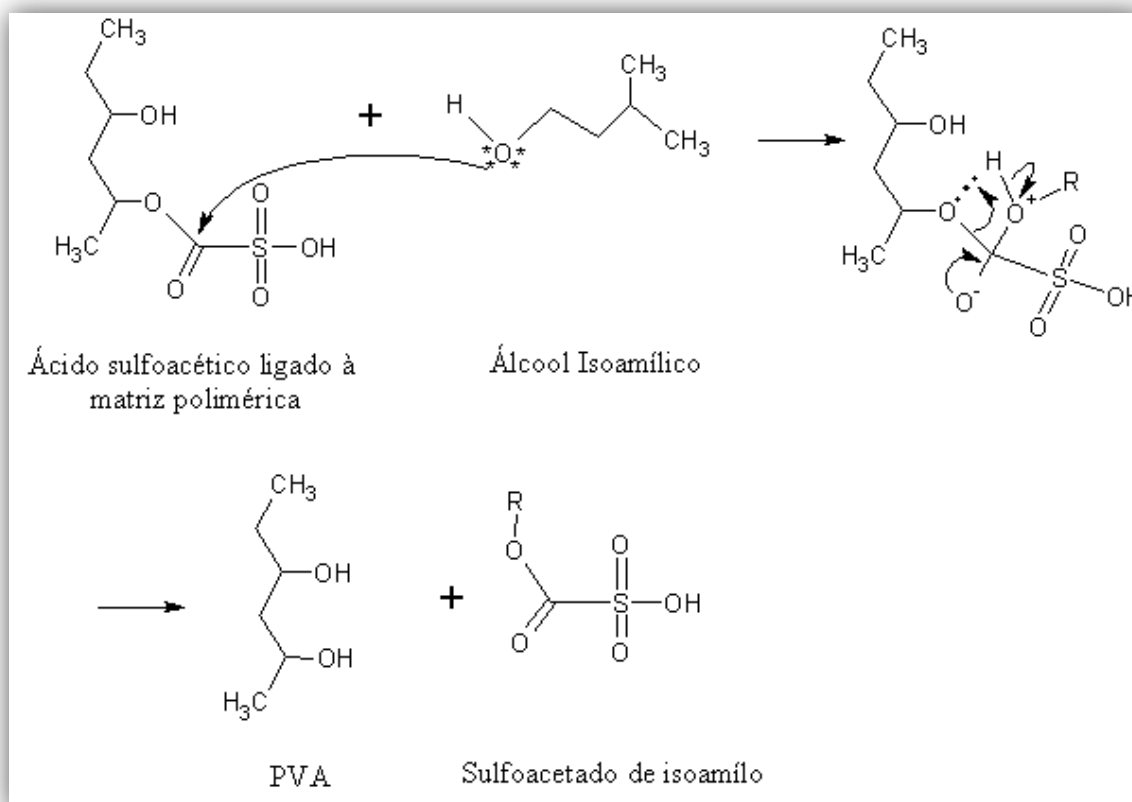


Figura 4.6 – Mecanismo da reacção de transesterificação do álcool isoamílico com o éster

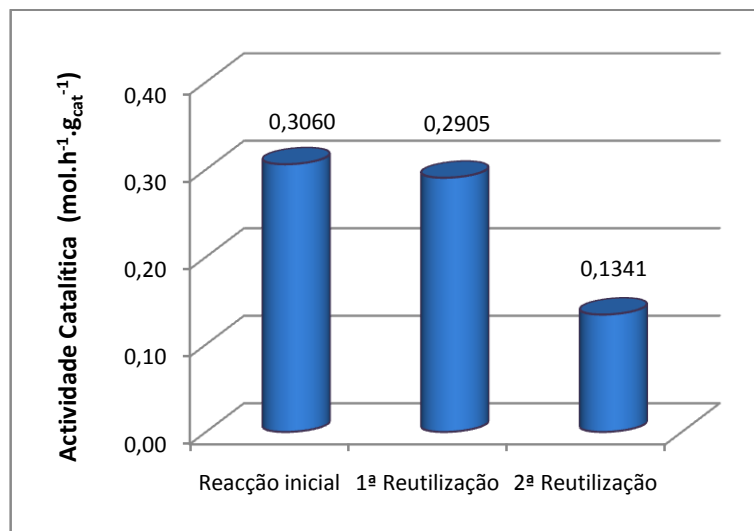


Figura 4.7 – Actividades catalíticas do catalisador SA20AA40 e das suas reutilizações

Na série D o catalisador que apresentou mais actividade foi o SA20AS20 pelo que utilizado em mais dois ensaios.

Analisando a Figura 4.8 verifica-se que este catalisador perde um pouco da sua actividade na 1ª reutilização no entanto, o decréscimo que apresenta ao ser reutilizado uma segunda vez, não é tão acentuado como o observado para o catalisador SA20AA40. Assim, esta membrana é também relativamente estável, pois apresenta uma actividade global 50% superior à actividade da reacção não catalisada no fim do terceiro ensaio.

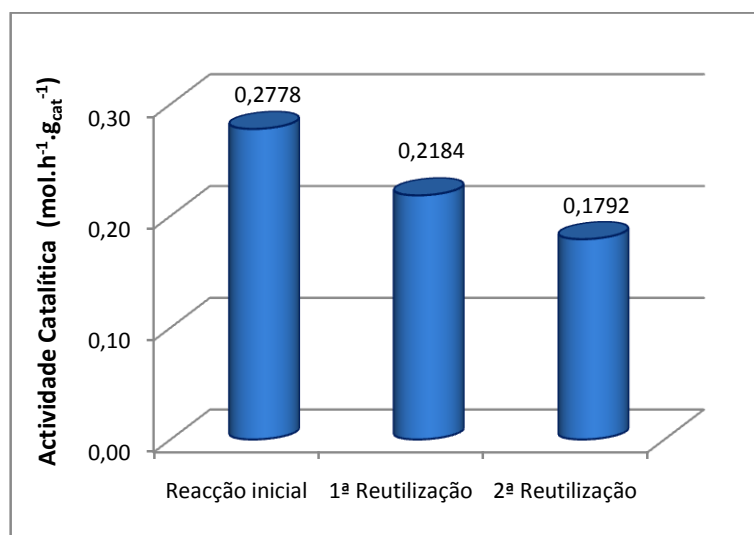


Figura 4.8 – Actividades catalíticas do catalisador SA20AS20 e das suas reutilizações

De modo a compreender o efeito da irradiação γ na estabilidade dos catalisadores, também as membranas constituintes das séries B e E foram sujeitas a reutilizações.

Analisando as Figuras 4.9 e 4.10 pode dizer-se que todos os catalisadores apresentam no segundo ensaio uma perda de actividade drástica, facto que sugere o fracasso da ancoragem dos grupos sulfónicos por irradiação.

Na terceira reutilização das membranas MS20NTI10 e MS20NTI40 a actividade aumenta ligeiramente, provavelmente devido a lixiviação de grupos ácido para a fase homogénea.

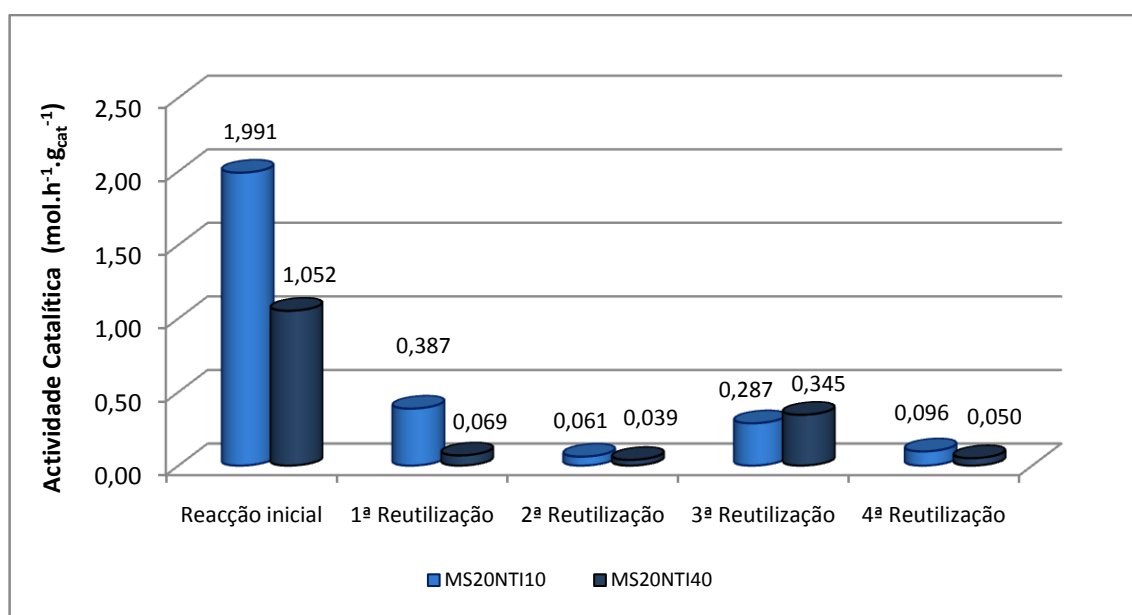


Figura 4.9 – Actividades catalíticas dos catalisadores MS20NTI10 e MS20NTI40 e suas reutilizações

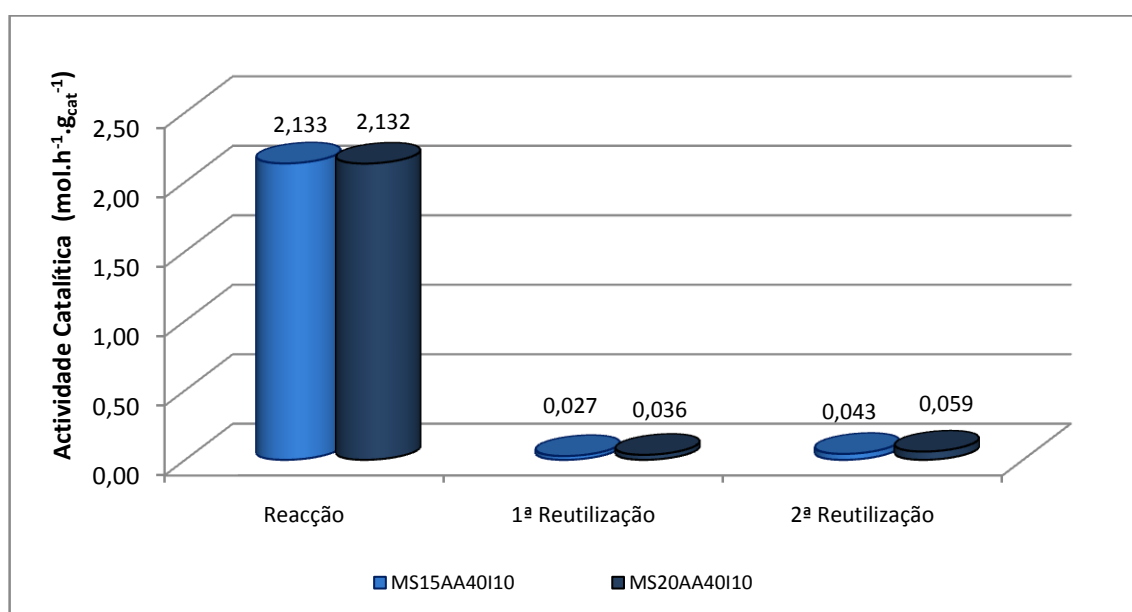


Figura 4.10 – Actividades catalíticas dos catalisadores MS15AA40I10 e MS20AA40I10 e suas reutilizações

5. Conclusões

As membranas de PVA funcionalizadas com grupos ácido sulfónico, são catalisadores eficazes na esterificação do ácido acético com álcool isoamílico.

Foi possível produzir membranas catalíticas em que o número de funções ácidas é independente da reticulação, por esterificação de ácido sulfoacético nos grupos OH do poli(álcool vinílico).

A alteração das propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas das membranas por tratamento com anidrido acético ou anidrido succínico tem efeitos na actividade catalítica, quer considerada como a velocidade inicial de reacção relativa à massa de membrana, quer considerada como a frequência de *turnover* inicial.

No primeiro caso observam-se valores máximos de actividade, quer para as membranas tratadas com AA quer para as tratadas com AS, devido à conjugação de dois efeitos opostos: o aumento do número de centros ácidos, consequência da perda de fracções oligoméricas de PVA, e a diminuição da concentração de um dos reagentes e correspondente aumento da concentração do outro, na proximidade dos centros activos, consequência do aumento da hidrofobia ou hidrofília. O aumento da conversão de equilíbrio, particularmente visível na série de membranas tratadas com AS, confirma também a modificação do balanço hidrofílico/hidrofóbico.

No segundo caso, a frequência de *turnover*, que traduz a actividade individual dos centros ácidos, apresenta valores mínimos nas séries de membranas tratadas com AA ou com AS, também devido à conjugação de feitos opostos: a diminuição da concentração de um dos reagentes e correspondente aumento da concentração do outro, em consequência do aumento da hidrofobia ou hidrofília, e a melhoria das propriedades de transporte das membranas, consequência do bloqueio das pontes de hidrogénio entre cadeias de PVA, para o caso da série tratada com AA, ou consequência do efeito espaçador das cadeias de succinato, para o caso da série tratada com AS.

Os testes de estabilidade evidenciam que do primeiro para o segundo ensaio a actividade mantém-se; no entanto, no terceiro ensaio, o valor da actividade baixa para cerca de metade. Este facto pode estar relacionado com a possível transterificação do álcool isoamílico com o éster.

Os catalisadores em que a ancoragem dos grupos sulfónicos foi tentada por irradiação gama de PVA impregnado com ácido metilsulfónico, apresentam valores de actividade muito superiores aos das membranas preparadas por esterificação do ácido sulfoacético. Porém, a ancoragem do ácido metilsulfónico via irradiação γ não parece ter sido bem sucedida, pelo menos de forma extensiva, já que todos os catalisadores perdem mais de 80% da sua actividade inicial logo numa primeira reutilização. Contudo, deve salientar-se que a membrana MS20NTI10 apresenta ainda 4,8% da sua actividade inicial após cinco utilizações consecutivas.

6. Bibliografia

- [1] Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [2] Imelik, B.; Vedrine, J.C., *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*; Plenum Press, 1994.
- [3] Dioos, B.M.L.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A., *Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports*; Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1413–1446.
- [4] Vankelecom, I.F.J., *Polymeric Membranes in Catalytic Reactors*; Chem. Rev. 102 (2002) 3779–3810.
- [5] Ozdemir, S.S.; Buonomenna, M.G.; Drioli, E., *Catalytic polymeric membranes: Preparation and application*; Appl. Catal. A: Gen. 307 (2006) 167–183.
- [6] Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A., *Dense organic catalytic membranes for fine chemical synthesis*; Catal. Today 56 (2000) 147–157.
- [7] Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z., *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes*; Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 969–981.
- [8] Pito, D.S.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E., *Hydrolysis of sucrose using sulfonated poly(vinyl alcohol) as catalyst*; Bioresour. Technol. 100 (2009) 4546–4550.
- [9] Castanheiro, J.E.; Ramos, A.M.; Fonseca, I.M.; Vital, J., *Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups*; Appl. Catal. A: Gen. 311 (2006) 17–23.
- [10] Guerreiro, L.; Castanheiro, J.E.; Fonseca, I.M.; Martin-Aranda, R.M.; Ramos, A.M.; Vital, J., *Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes*; Catal. Today 118 (2006) 166–171.

- [11] Rhim, J.; Yeom, C.; Kim, S., *Modification of Poly(vinyl alcohol) Membranes Using Sulfur-succinic Acid and Its Application to Pervaporation Separation of Water–Alcohol Mixtures*; J. Appl. Polym. Sci. 68 (1998) 1717–1723.
- [12] Guerreiro, L.; Pereira, P.M.; Fonseca, I.M.; Martin-Aranda, R.M.; Ramos, A.M.; Dias, J.M.L.; Oliveira, R.; Vital, J., *PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis*; Catal. Today 156 (2010) 191–197.
- [13] Caetano, C.S.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E., *Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica*; Catal. Commun. 9 (2008) 1996–1999.
- [14] Teo, H.T.R., Saha, B., *Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies*; J. Catal. 228 (2004) 174–182.
- [15] Figueiredo, K.C.S.; Salim, V.M.M.; Borges, C.P., *Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors*; Catal. Today 133–135 (2008) 809–814.
- [16] Işıklan, N.; Şanlı, O., *Separation characteristics of acetic acid–water mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membranes modified with malic acid*; Chem. Eng. Process. 44 (2005) 1019–1027.
- [17] Korkmaz, S.; Salt, Y.; Hasanoglu, A.; Ozkan, S.; Salt, I.; Dincer, S., *Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane*; Appl. Catal. A: Gen. 366 (2009) 102–107.
- [18] Liu, Q.L.; Chen, H.F., *Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coupled pervaporation*; J. Membr. Sci. 196 (2002) 171–178.
- [19] Casimiro, M H., *Preparação e caracterização de sistemas de libertação de fármacos de base quitosano*; Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa, 2008.

- [20] Burger, C.; Hsiao, B.S.; Chu, B., *Nanofibrous materials and their applications*; Annual Reviews 36 (2006) 333–68.
- [21] Baji, A.; Mail, Y.; Wong, S.; Abtahi, M.; Chen, P., *Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties*; Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 703–718.
- [22] Bhardwaj, N.; Kundu, S.C., *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*; Biotechnol. Adv. 28 (2010) 325–347.
- [23] Caetano, C.S.; Guerrerio, L.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E., *Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups*; Appl. Catal. A: Gen. 359 (2009) 41–46.
- [24] Kaneko, M.; Sato, H., *Sulfonation of Poly(propylene) Films with Fuming Sulfuric Acid*; Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 456–463.
- [25] Alvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornés, V.; García, H., *Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nafion*; Chem. Commun. (2004) 956–957.
- [26] Tsai, C.; Lin, C.; Hwang, B., *A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes with high sulfonation*; J. Power Sources 195 (2010) 2166–2173.
- [27] Naidu, B.V.K.; Sairam, M.; Raju, K.V.S.N.; Aminabhavi, T.M., *Pervaporation separation of water + isopropanol mixtures using novel nanocomposite membranes of poly(vinyl alcohol) and polyaniline*; J. Membr. Sci. 260 (2005) 142–155.

7. Anexos

Nesta secção apresentam-se os Perfis de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução, os gráficos das conversões em acetato isoamílico obtidas nas reacções onde participaram os diversos catalisadores e o mecanismo da reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico.

Série A

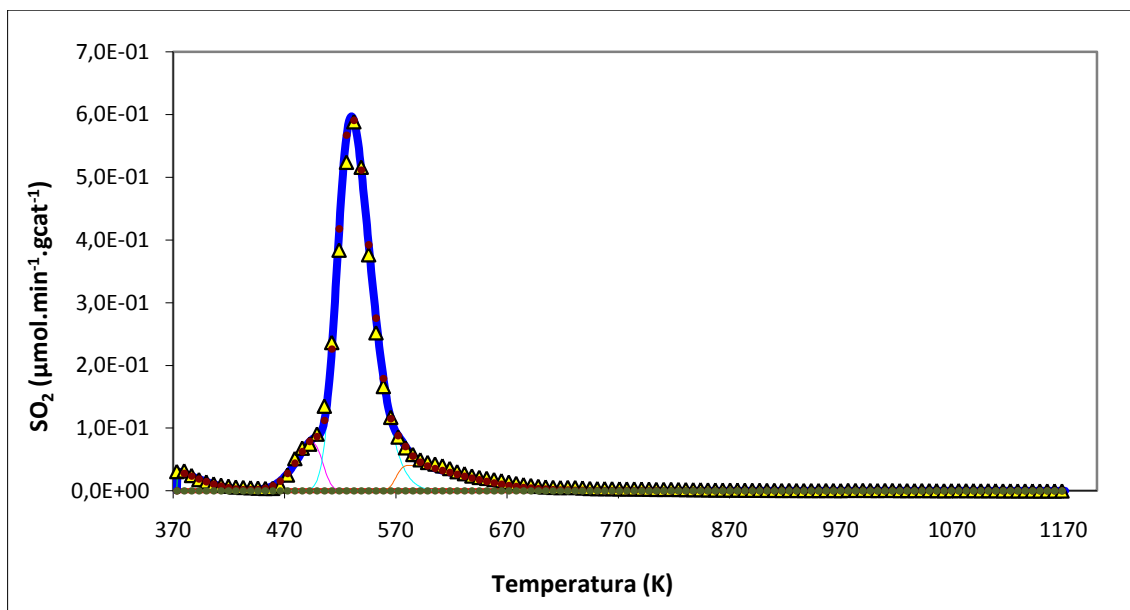


Figura 7.1 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20NT2

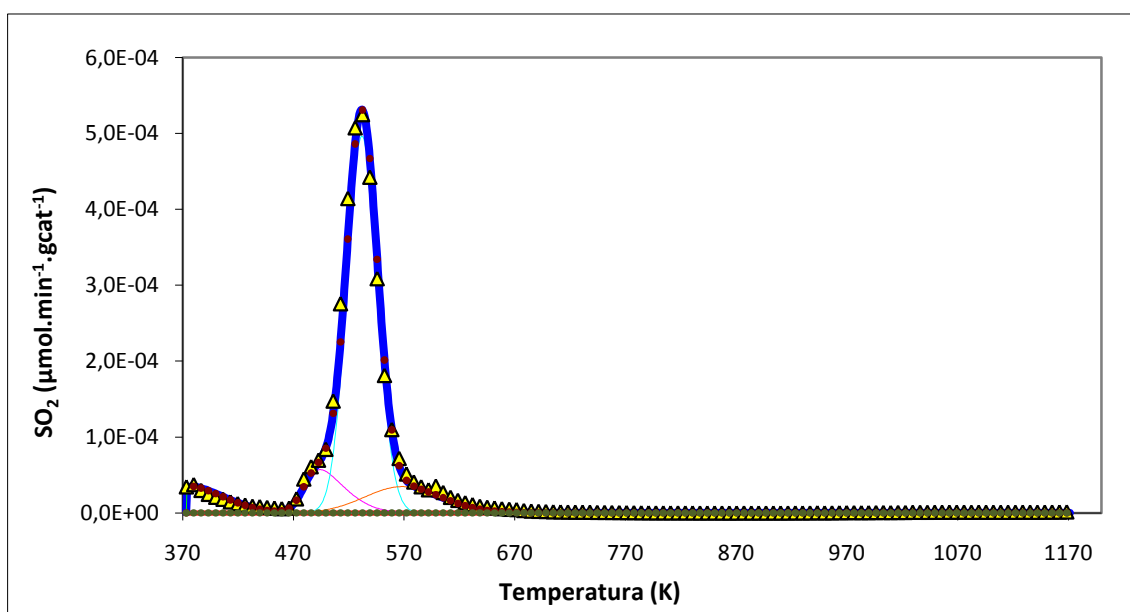


Figura 7.2 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20NT3

Série B

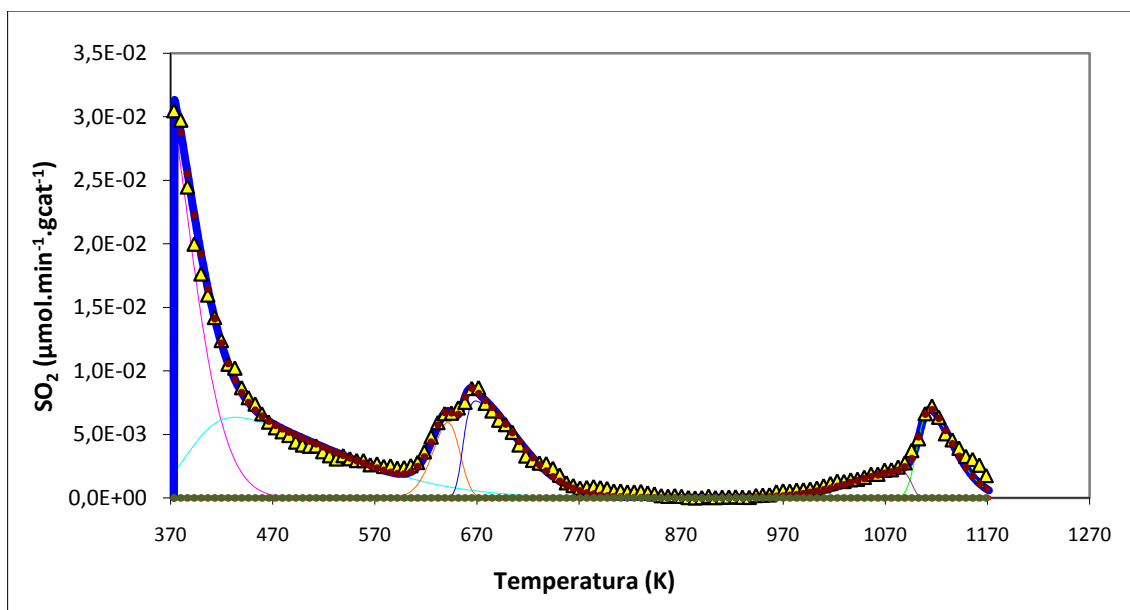


Figura 7.3 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS9NTI10

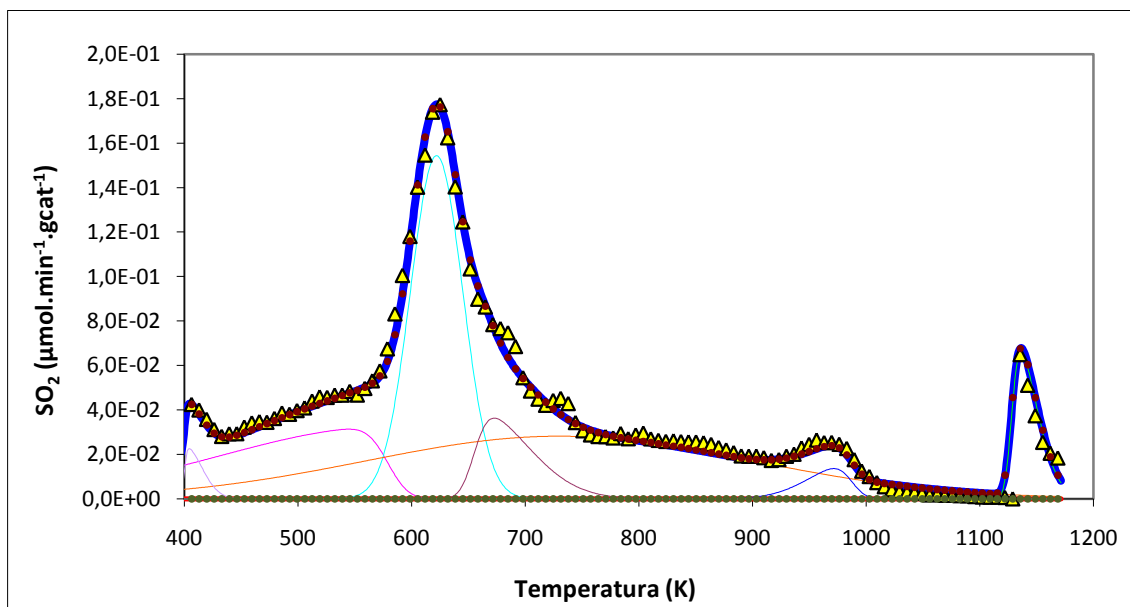


Figura 7.4 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20NTI10

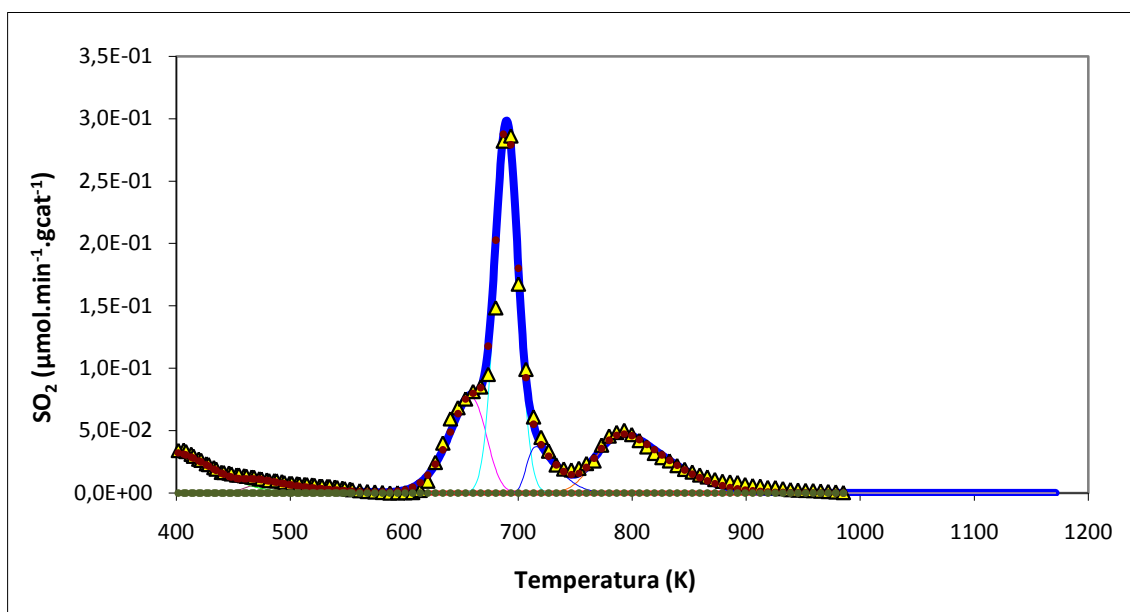


Figura 7.5 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20NTI40

Série C

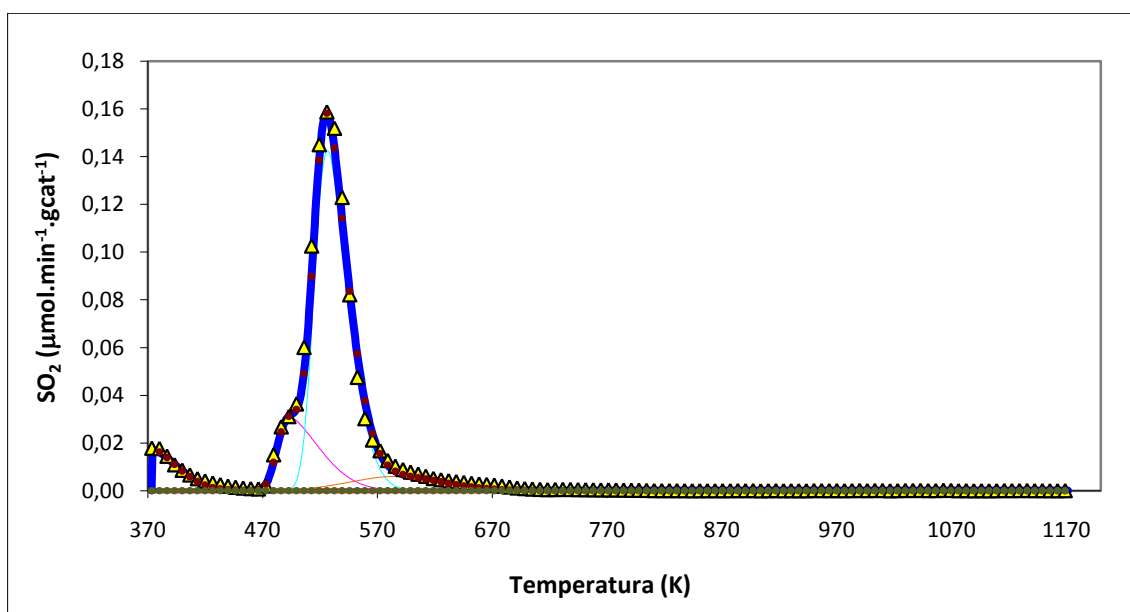


Figura 7.6 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA10

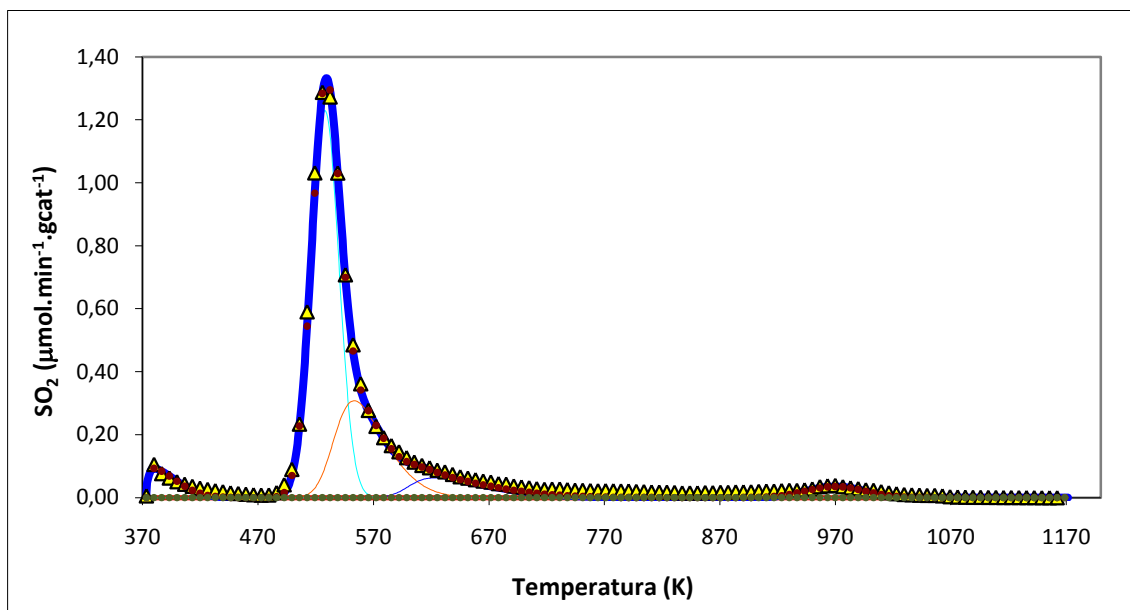


Figura 7.7 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA20

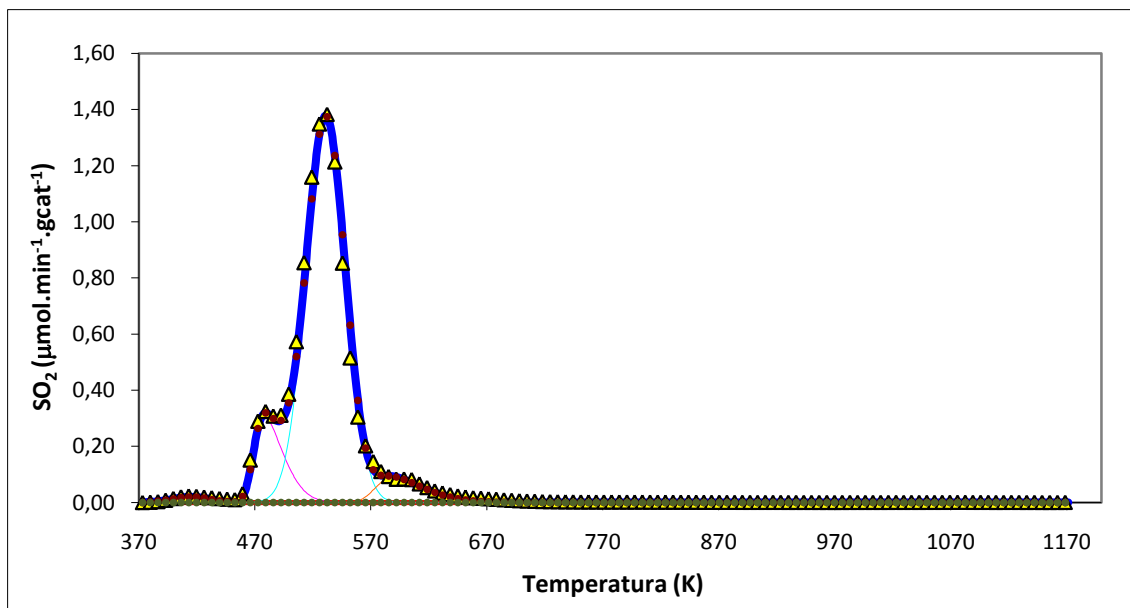


Figura 7.8 – Perfil de TPP de SO₂ e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA30

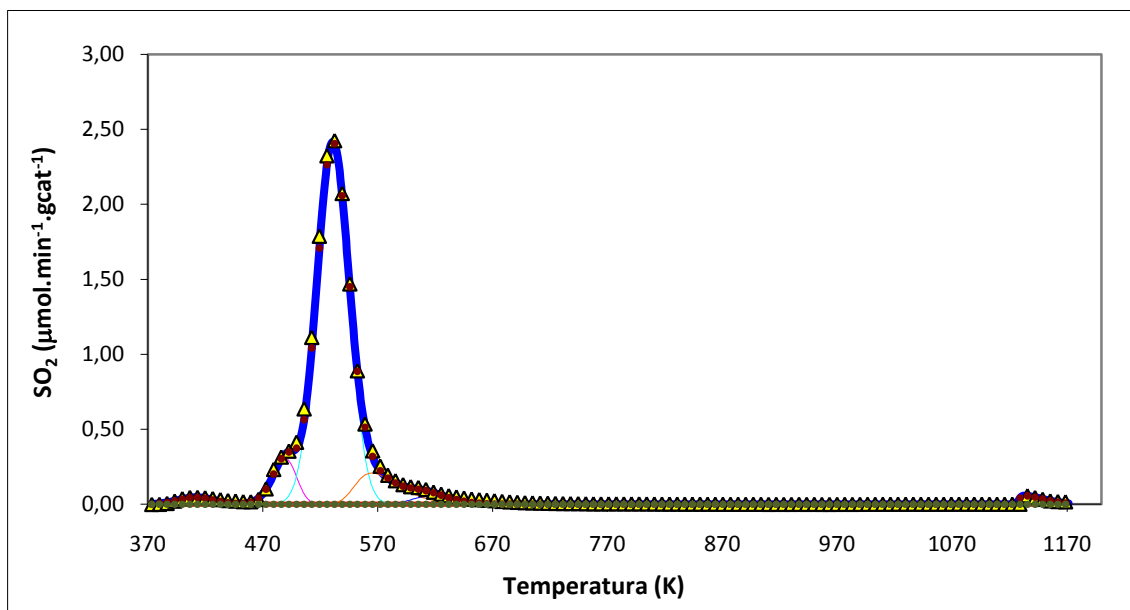


Figura 7.9 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA40

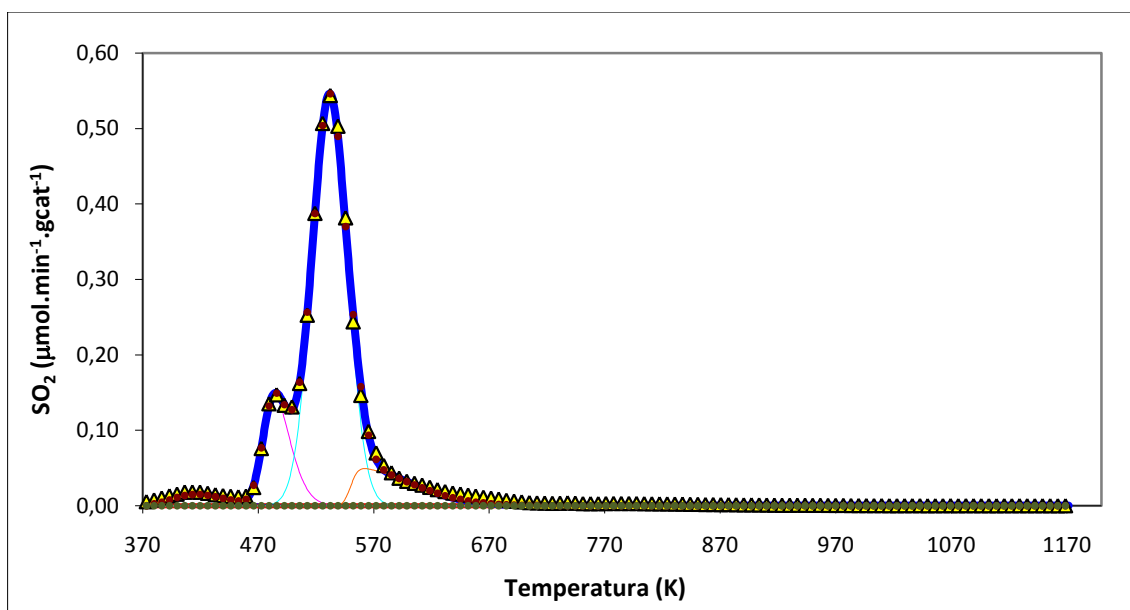


Figura 7.10 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA50

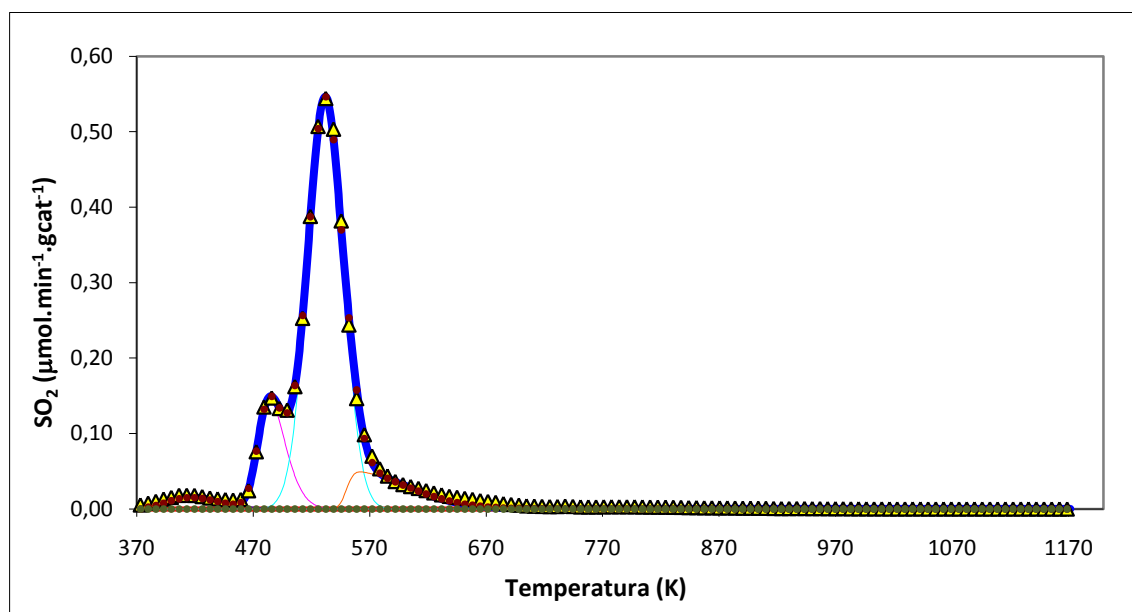


Figura 7.11 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AA60

Série D

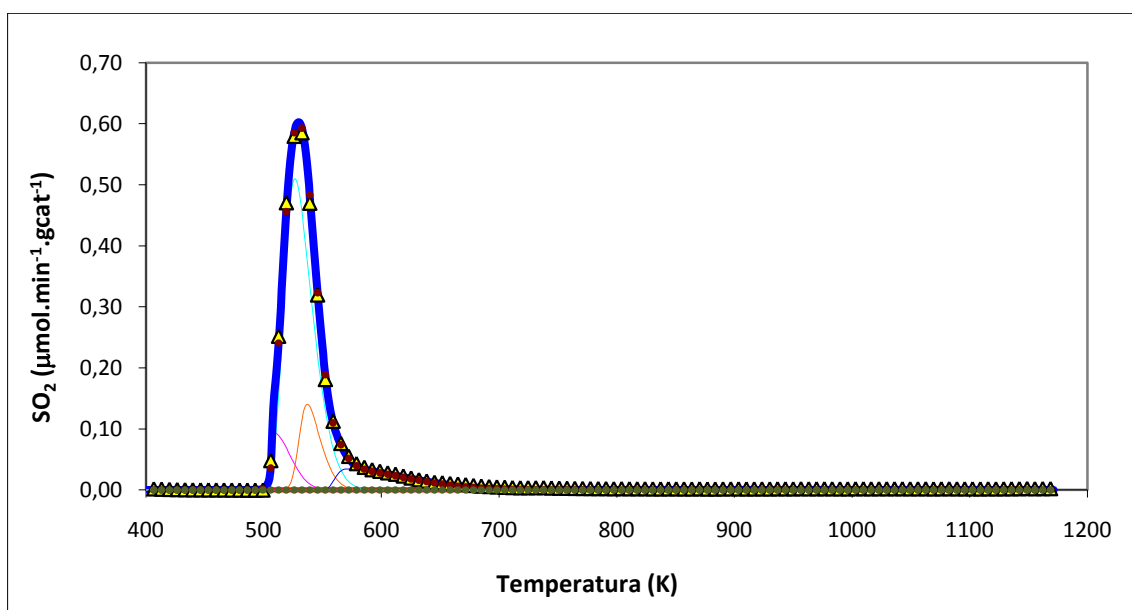


Figura 7.12 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS10

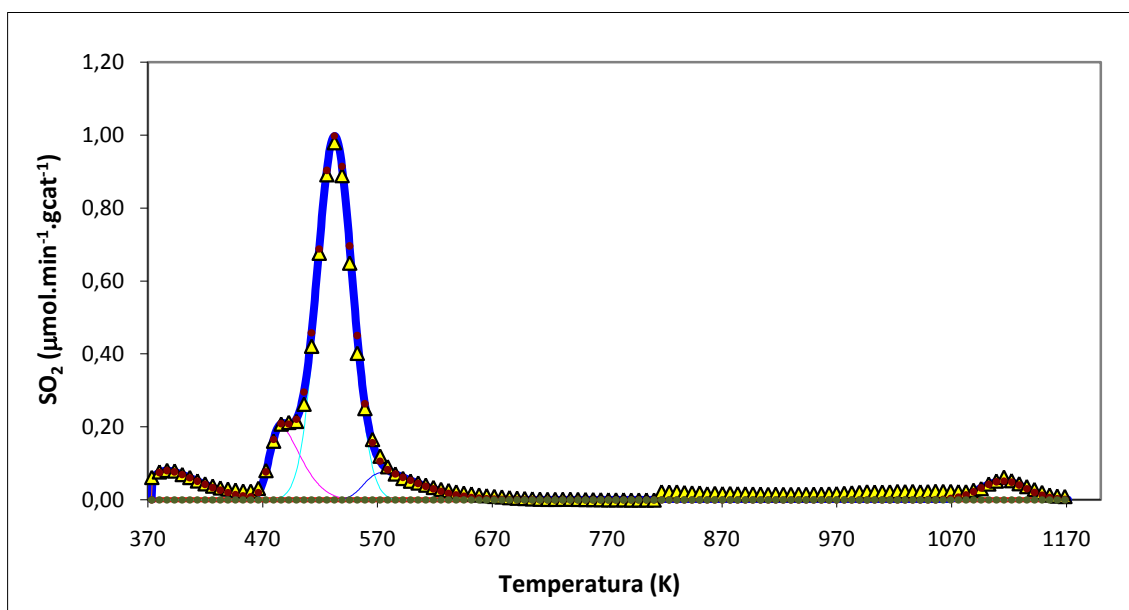


Figura 7.13 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS20

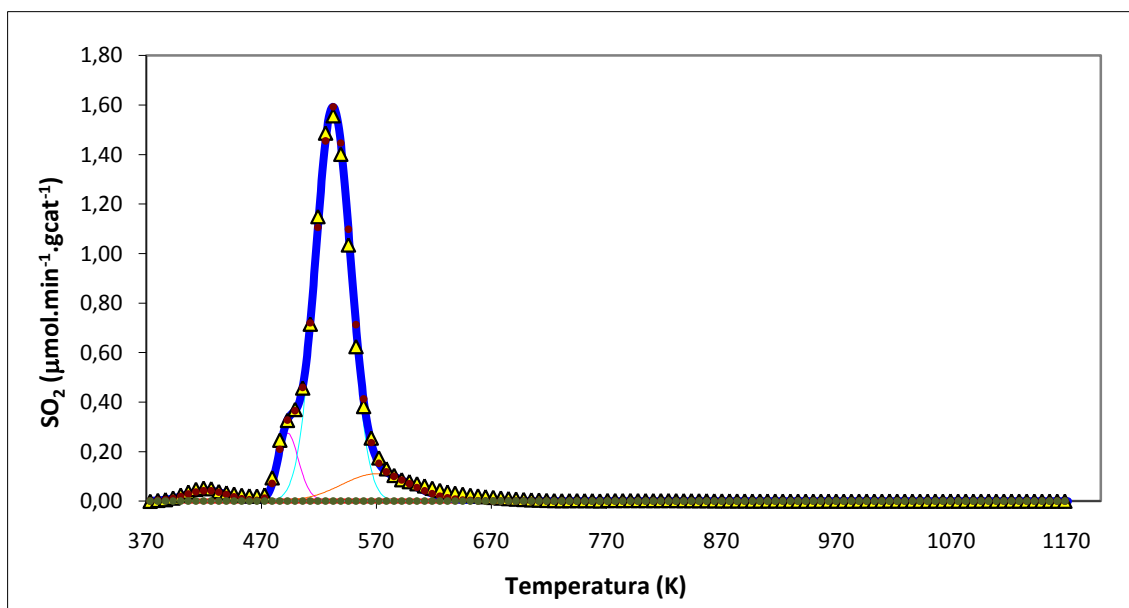


Figura 7.14 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS25

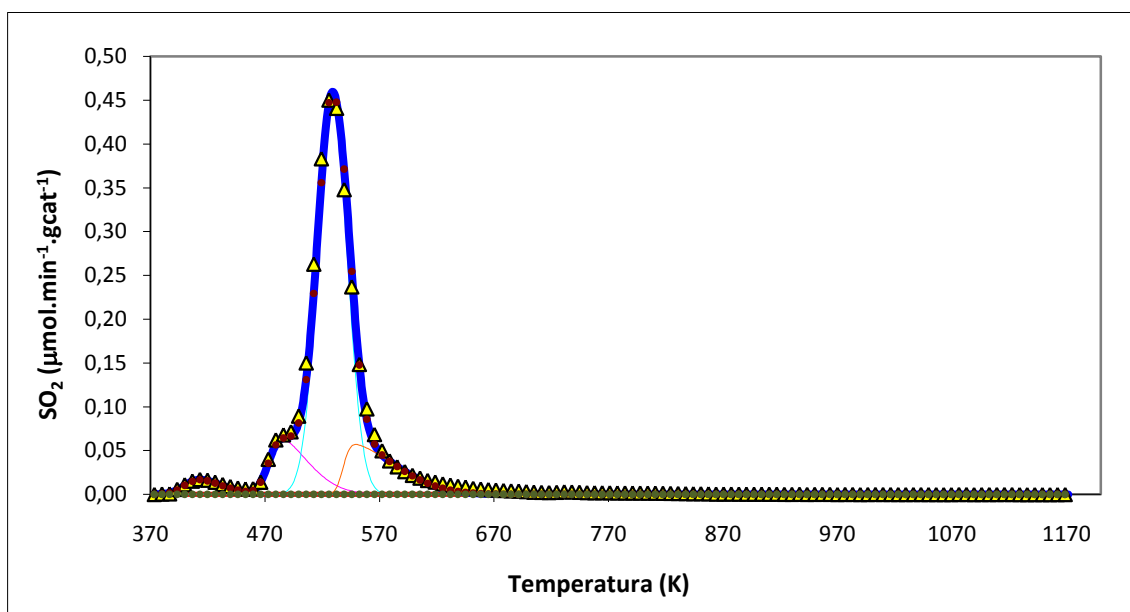


Figura 7.15 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS30

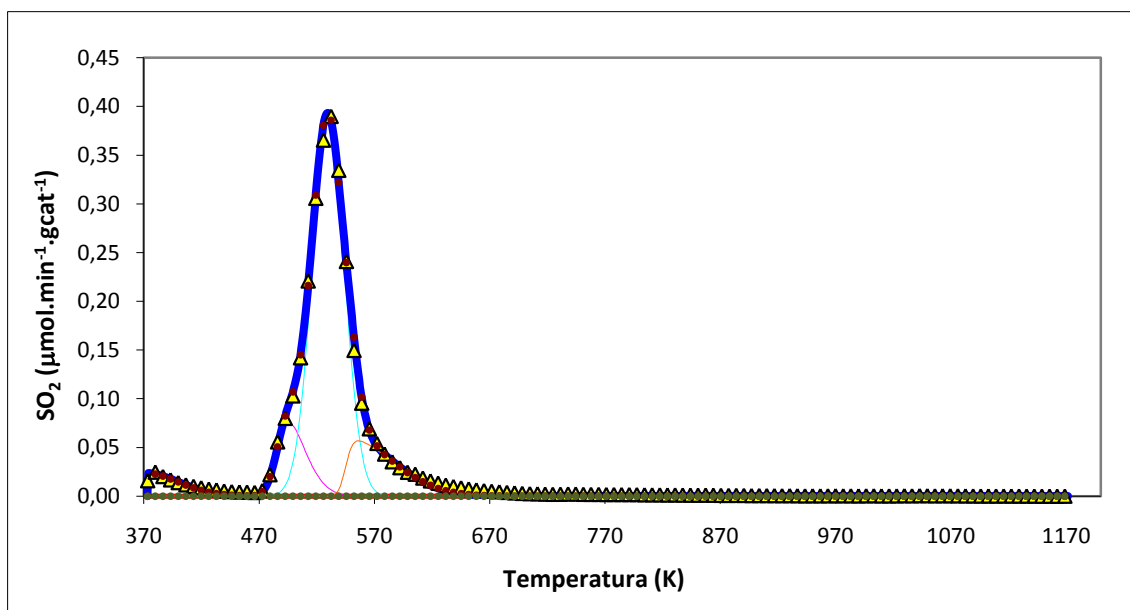


Figura 7.16 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana SA20AS40

Série E

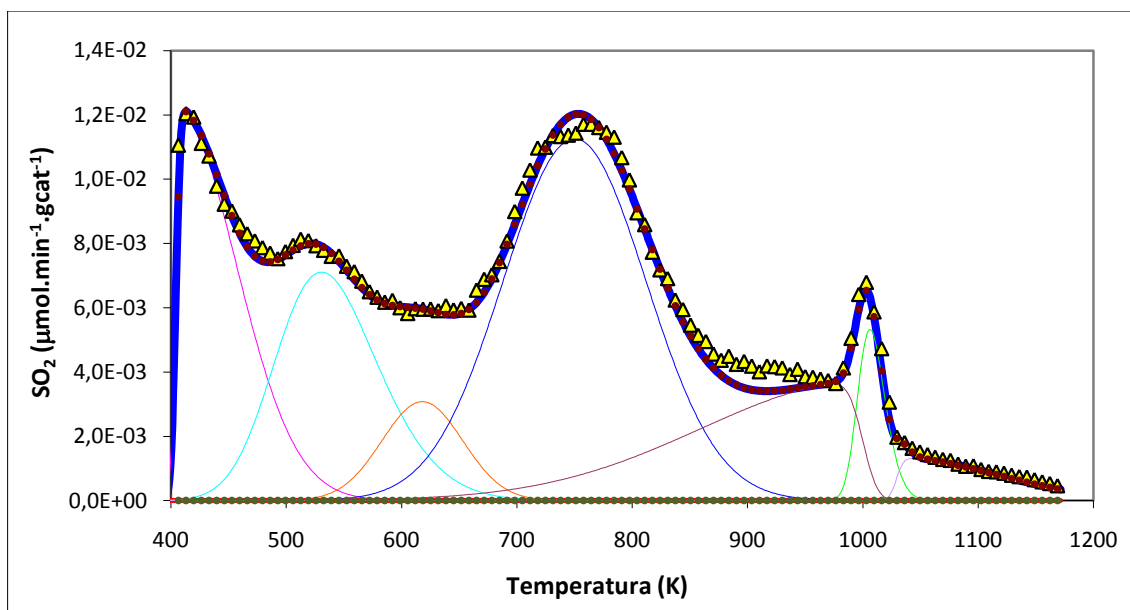


Figura 7.17 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS15AA40I10

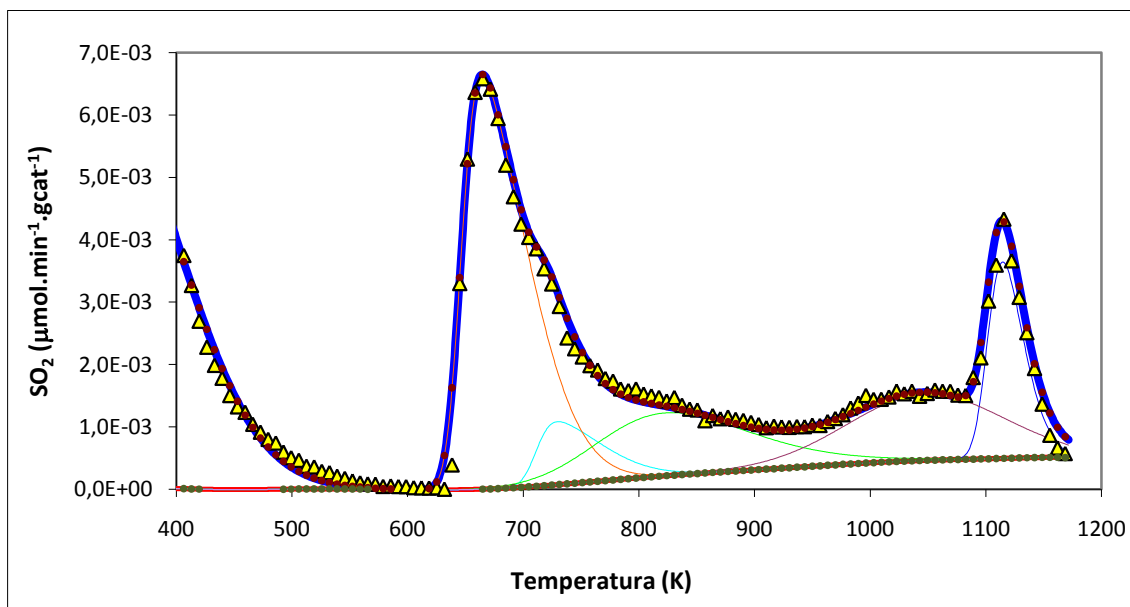


Figura 7.18 – Perfil de TPP de SO_2 e respectivas bandas de desconvolução para a membrana MS20AA40I10

Séries C e D

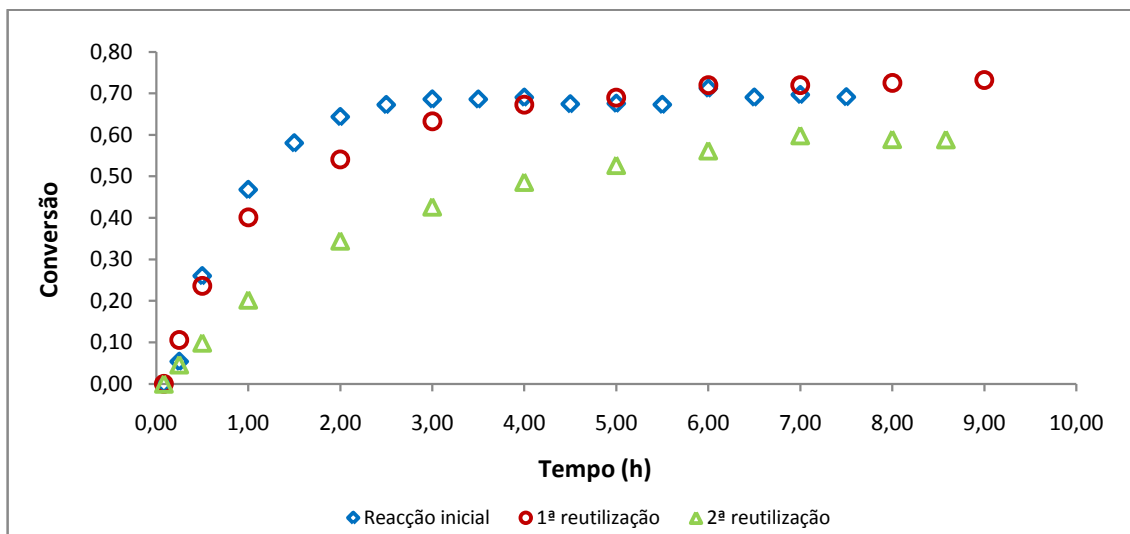


Figura 7.19 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador SA20AA40

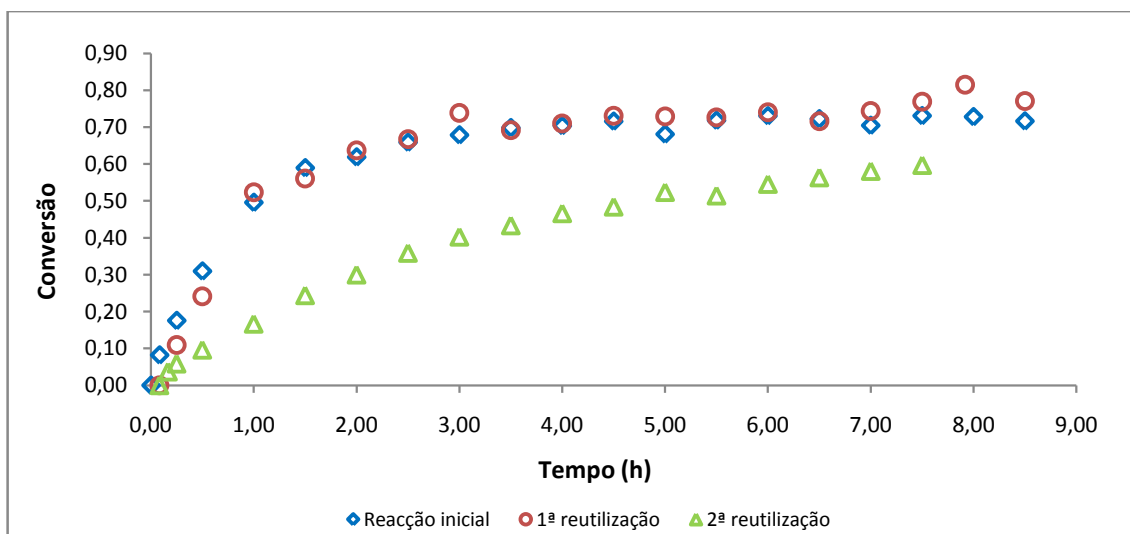


Figura 7.20 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador SA20AS20

Séries B e E

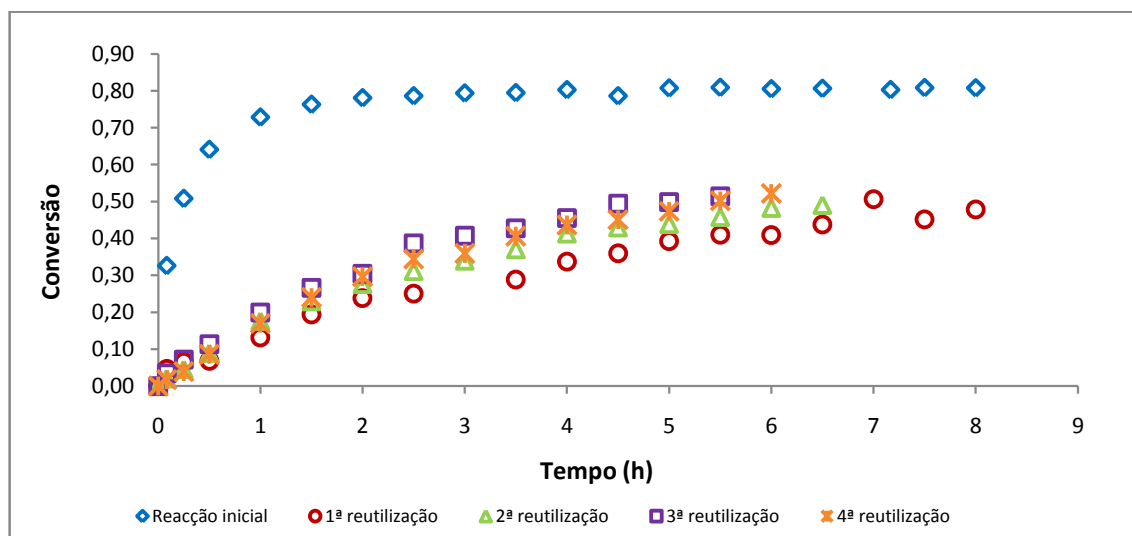


Figura 7.21 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisador MS20NTI10

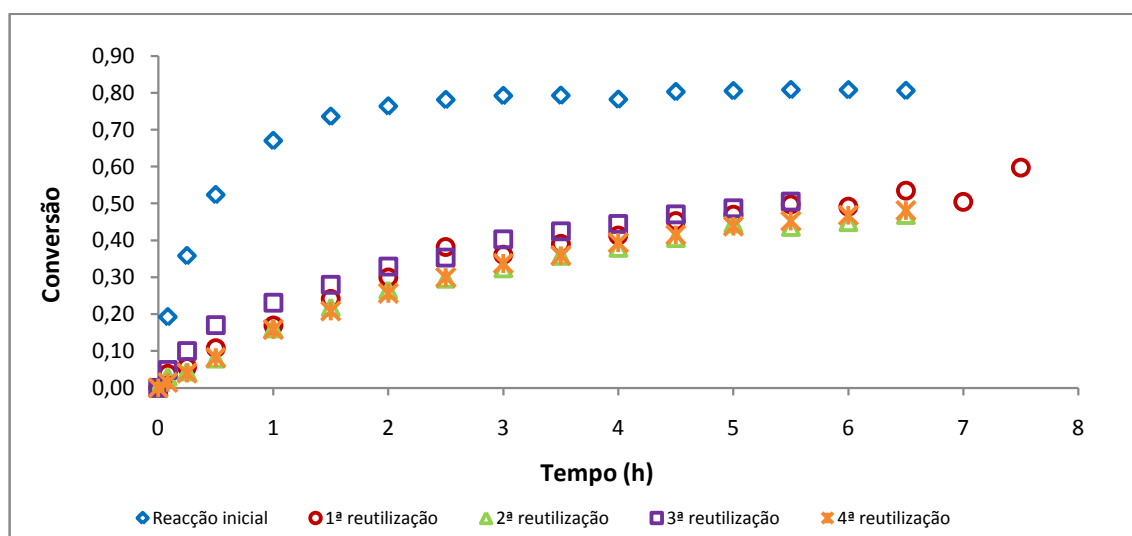


Figura 7.22 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS20NTI40

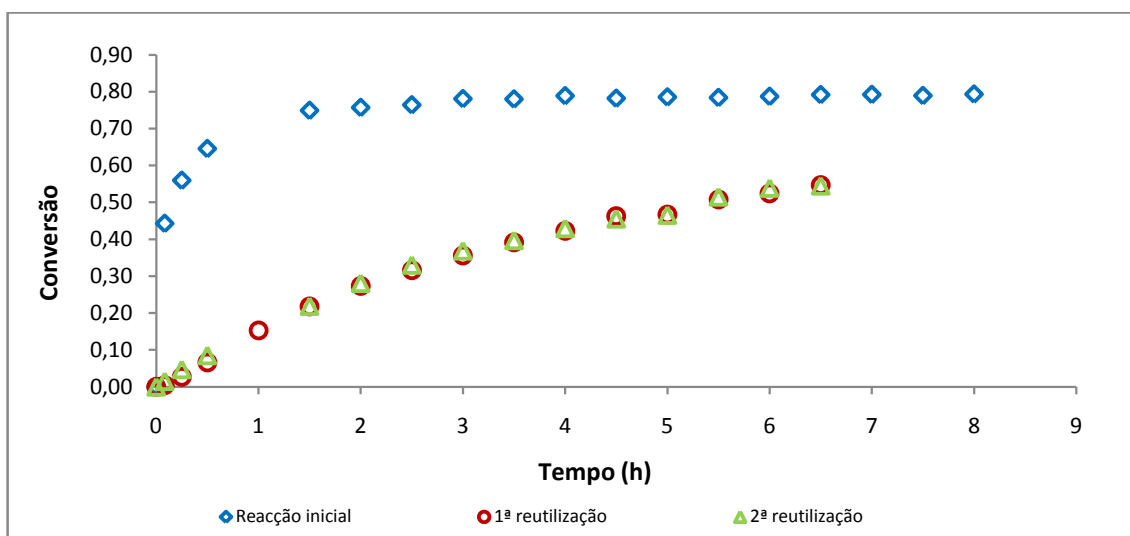


Figura 7.23 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS15AA40I10

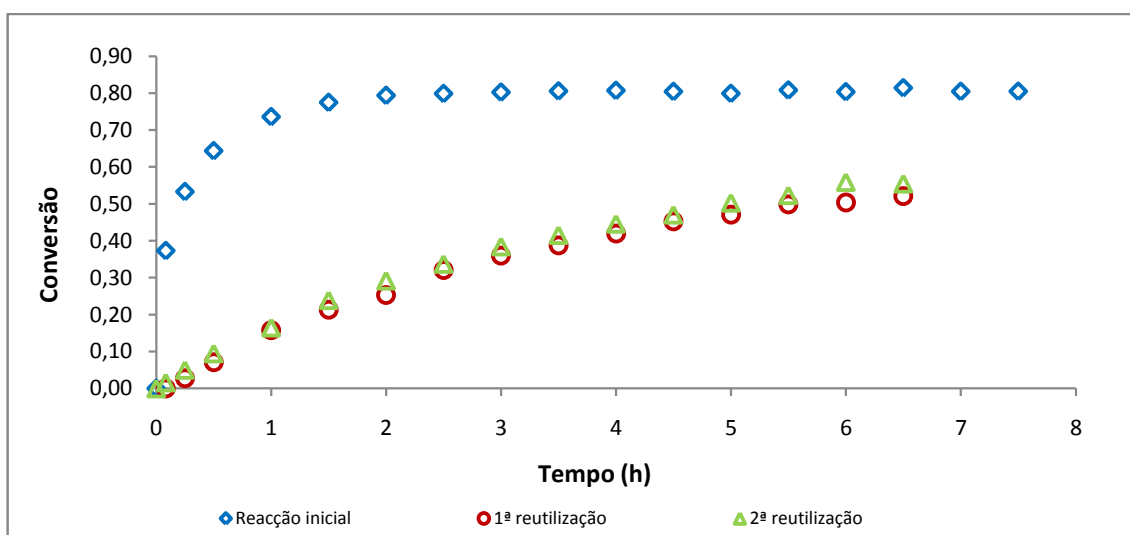


Figura 7.24 – Conversão em acetato isoamílico obtida nas reacções onde participou o catalisadores MS20AA40I10

Mecanismo reaccional

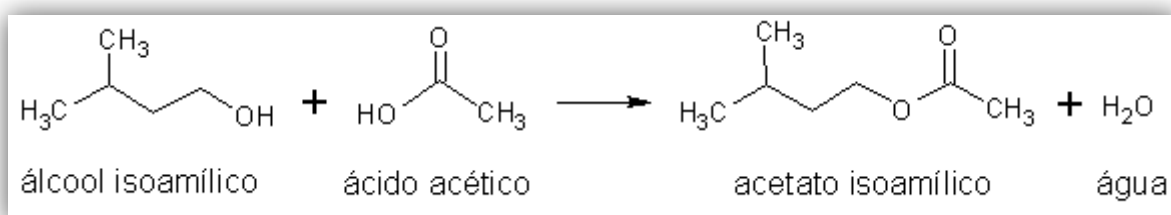


Figura 7.25 – Mecanismo da reacção de esterificação do ácido acético com o álcool isoamílico